

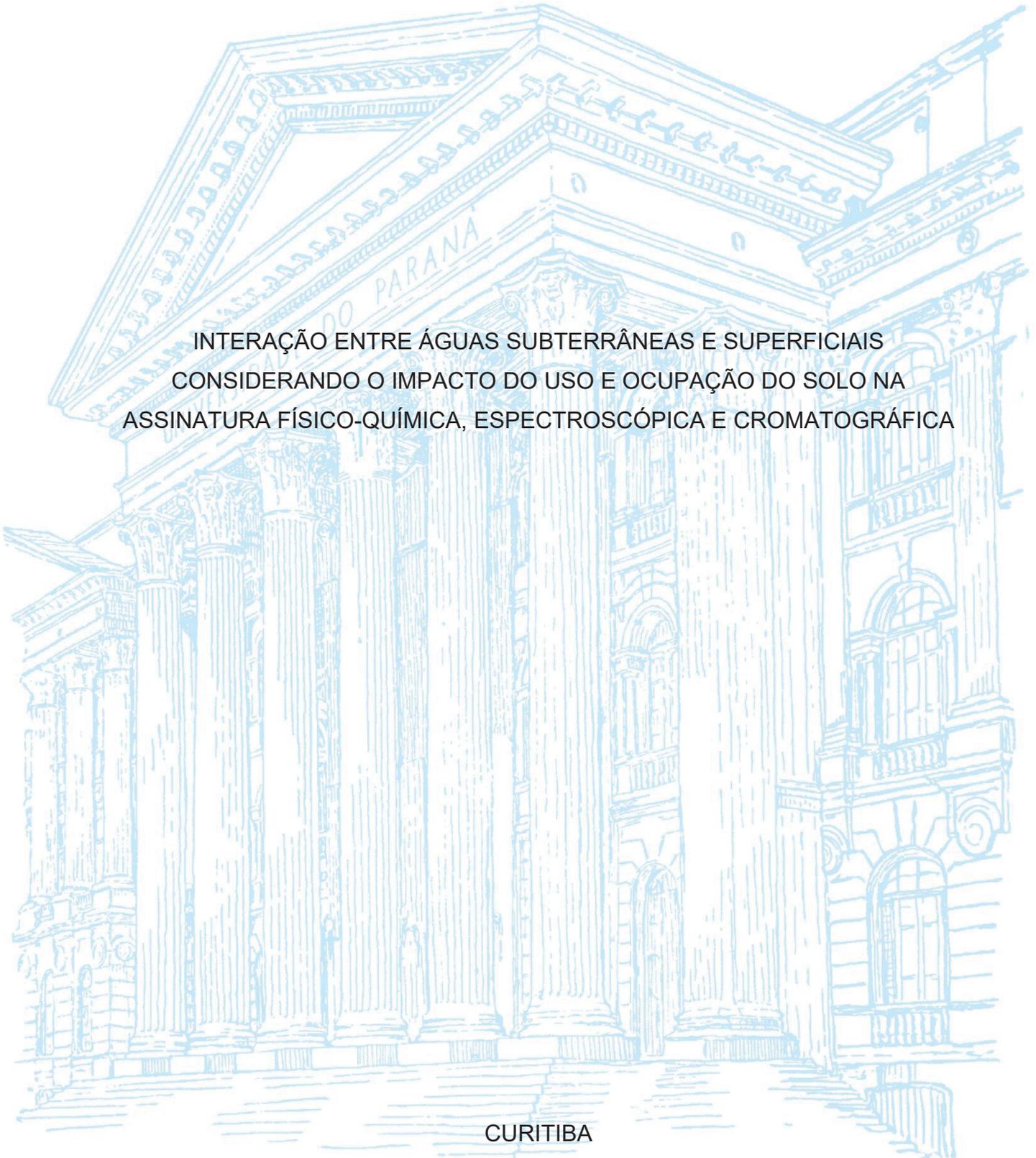
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

INGRID DANIELA PACHECO BATISTA

INTERAÇÃO ENTRE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS
CONSIDERANDO O IMPACTO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA
ASSINATURA FÍSICO-QUÍMICA, ESPECTROSCÓPICA E CROMATOGRÁFICA

CURITIBA

2025



INGRID DANIELA PACHECO BATISTA

INTERAÇÃO ENTRE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS
CONSIDERANDO O IMPACTO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA
ASSINATURA FÍSICO-QUÍMICA, ESPECTROSCÓPICA E CROMATOGRÁFICA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes, Ph.D

Coorientador(a): Profa. Caroline Kozak, Dra.

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Batista, Ingrid Daniela Pacheco

Interação entre águas subterrâneas e superficiais considerando o impacto do uso e ocupação do solo na assinatura físico-química, espectroscópica e cromatográfica / Ingrid Daniela Pacheco Batista. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes

Coorientador: Caroline Kozak

1. Águas subterrâneas. 2. Águas Superficiais. 3. Solo – Uso. 4. Cromatografia de troca iônica. 5. Fluorescência. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. III. Fernandes, Cristovão Vicente Scapulatempo. IV. Kozak, Caroline. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **INGRID DANIELA PACHECO BATISTA** intitulada: **INTERAÇÃO ENTRE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS CONSIDERANDO O IMPACTO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA ASSINATURA FÍSICO-QUÍMICA, ESPECTROSCÓPICA E CROMATOGRÁFICA**, sob orientação do Prof. Dr. CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra 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, 14 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica

18/02/2025 10:17:43.0

CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

18/02/2025 11:35:03.0

JAQUELINE INEU GOLOMBIESKI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA -
CAMPUS FREDERICO WESTPHALEN)

Assinatura Eletrônica

17/02/2025 20:15:55.0

JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

17/02/2025 20:51:28.0

GUSTAVO BARBOSA ATHAYDE

Avaliador Externo (DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA)

Assinatura Eletrônica

18/02/2025 07:52:31.0

JAMIL ALEXANDRE AYACH ANACHE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - ESCOLA DE
ENGENHARIA DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica

17/02/2025 19:46:44.0

HELOISE GARCIA KNAPIK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico não apenas esse trabalho, mas todos os que se procederam e os que ainda virão, à minha mãe, Clarice de Fátima Pacheco.

AGRADECIMENTOS

Em cada lugar por onde passei, tive a oportunidade de aprender algo único com as pessoas que cruzaram meu caminho. E a essas pessoas deixo meu profundo agradecimento...

Agradeço ao meu orientador, Prof. Cristóvão Fernandes, por ter acreditado e confiado em mim quando sugeri estudar um assunto até então desconhecido. Obrigada por ter abraçado a ideia, mesmo sabendo dos desafios que iríamos enfrentar. Agradeço pelas sábias palavras em momentos de crise, pela paciência, pelas longas reflexões acerca do assunto e pela dedicação.

Agradeço à minha coorientadora, Carol Kozak, por me salvar nos meus momentos de crise, por me fazer acreditar que por mais desesperador que tudo pareça - tudo dá certo no final. Obrigada pelas ajudas no laboratório, pelas inúmeras conversas sobre carreira, por me consolar nos momentos de desespero – pelos puxões de orelha - e principalmente, por me ajudar a desvendar o mundo da matéria orgânica.

Agradeço aos membros da banca, por terem aceitado esse convite e pelas contribuições sugeridas no presente trabalho: Prof. Gustavo Barbosa Athayde, Prof. Júlio César Rodrigues de Azevedo, Prof. Jamil Alexandre Ayach Anache, Profa. Jaqueline Ineu Golombieski, Profa. Heloise Garcia Knapik. Muito obrigada!

Um agradecimento mais do que especial ao Prof. Gustavo Barbosa Athayde e ao grupo do LPH pelas várias reuniões que tivemos para desvendar as dinâmicas que ocorrem entre a superfície e o subterrâneo. Agradeço por terem permitido que eu fizesse parte da pesquisa do Projeto Hidrosfera, pelos deslocamentos até a Bacia do Lopei, pelas explicações sobre o funcionamento da geologia, pelas coletas realizadas nos momentos em que não pude estar presente, pelo compartilhamento dos estudos, e pela parceria desenvolvida. Serei eternamente grata!

Agradeço à Prof. Heloise Knapik por toda ajuda no laboratório, na explicação de dúvidas, por todas às vezes que ligou e desligou o TOC, pelas aulas maravilhosas de laboratório, pelos bolos nas quintas e por me ajudar a desvendar o mundo da matéria orgânica. Agradeço também à Vic e a Andreza, por toda ajuda no laboratório, com as técnicas, equipamentos, reagentes, calibrações e afins. Vocês foram essenciais.

Agradeço à Prof. Jaqueline Ineu Golombieski. Não canso de dizer o quanto você é importante na minha trajetória acadêmica. Obrigada por todos os conselhos, conversas e reflexões que tivemos nesses 7 anos de amizade. Muito obrigada!

Agradeço também a todos os professores do PPGERHA, pelas aulas e pelas contribuições e sugestões durante o desenvolvimento desse trabalho.

À UFPR por toda a infraestrutura e ensino de referência e ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Agradeço aos meus amigos e colegas do PPGERHA, por todas as conversas, risadas, lamentações, reclamações, idas ao América e afins. Vocês foram essenciais para que os meus dias se tornassem mais felizes e leves durante esses dois anos. Agradeço pelos cafezinhos, pelas comidas, pelas fofocas e gargalhadas. Vocês são muito especiais!

Ao Manito (vulgo Diego), por toda ajuda durante a pós, nas disciplinas, por me explicar os cálculos abstratos, pelas inúmeras e infundáveis conversas na salinha. Pelos doces e cafés colombianos. Pelos pacotes de erva-mate. Pelas cachaças. Pelas idas no América e no Shopping. Enfim, por tudo! Muito obrigada Manito, de coração!

Agradeço a Tati, minha amiga desde o primeiro dia em Curitiba, e depois, colega de casa. Muito obrigada pelos momentos compartilhados, pelas inúmeras conversas incríveis que tivemos em casa, sobre a pós, sobre a vida, sobre sonhos, sobre medos. Muito obrigada por tudo! Amo você.

Agradeço ao meu grupinho de sala: Manito, Mozart e Dennis. Pelas inúmeras conversas, risadas e descontração na salinha. À Camila Almeida, pelas inúmeras conversas sobre as aflições que sentia depois de terminar o Mestrado, pelas vagas compartilhadas. Obrigada!

Agradeço ao meu grupo apocalíptico da pensão: Claiton, Julia, Renil, Marcos e Daniel. Por terem me recebido tão bem desde o meu primeiro dia em Curitiba. Pelas idas no mercado. Pelas jantas e jogos de carta. Pelas conversas e fofocas. Pelos filmes assistidos nos momentos de glória e pelo companheirismo de sempre. Amo vocês!

Agradeço às minhas amigas de longa data, Thaís, Milena, Suzane, Gabriela, Tailine, Carol, por me incentivarem desde sempre a fazer a pós, por terem comemorado comigo quando passei e pelas inúmeras vezes que me ofereceram palavras de conforto, dizendo que eu conseguiria. Vocês são muito especiais! Amo vocês!

Agradeço ao Luiz, por ter estado comigo durante grande parte do meu Mestrado. Por ter segurado minha mão nos momentos de crise e por ter me apoiado em todos os momentos. Por ser meu melhor amigo e a minha pessoa favorita. Amo você!

Por fim, gostaria de agradecer a minha mãe, Clarice de Fátima Pacheco, pelo suporte durante toda a minha vida. Nunca vou cansar de dizer que essa é uma conquista nossa, um sonho nosso. Obrigada mãe, por ser a melhor pessoa desse mundo! Amo você eternamente.

E agradeço a todos aqueles que de alguma forma, contribuíram com a execução desse trabalho. Muito obrigada!

“Seja humilde se queres obter a sabedoria. Porém, seja ainda mais humilde quando a tiver adquirido.”
(Helena Blavatsky)

RESUMO

As alterações no uso do solo, como mudanças na cobertura vegetal e práticas de manejo, podem influenciar os processos hidroquímicos e hidrogeoquímicos, aumentando o escoamento superficial e reduzindo a infiltração. Esses fenômenos podem favorecer o transporte de poluentes para os corpos d'água, comprometendo a qualidade e o equilíbrio entre os processos de recarga, escoamento de base e superficial, impactando de forma integrada a qualidade e a disponibilidade dos recursos hídricos. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a qualidade da água superficial e subterrânea utilizando técnicas físico-químicas para avaliar a qualidade da água e caracterizar a matéria orgânica dissolvida (MOD) nesses ambientes por meio de Espectroscopia de Fluorescência e de Absorbância na faixa do UV-Visível. Além disso, realizou-se a caracterização de cátions e ânions por meio da Cromatografia Iônica. Foram aplicadas técnicas analíticas como pH, temperatura, condutividade elétrica (CE), cor aparente, sólidos totais dissolvidos (STD), nitrato, carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda química de oxigênio (DQO). As coletas ocorreram mensalmente para análise iônica e trimestralmente para MOD, em três pontos de monitoramento: nascente (LOP01), exutório (LOP02) e poço cacimba (LOP04), localizados na Bacia do Rio Lopei, em Toledo, Paraná, Brasil, abrangendo uma área de aproximadamente 94 km². Os resultados indicaram que a qualidade da água se manteve dentro dos limites estabelecidos pelas legislações vigentes. Através da caracterização da MOD concluiu-se que a nascente e o poço compartilham características semelhantes, apresentando predominância de fontes autóctones, microbianas e lábeis. Em contraste, o exutório exibiu maior variabilidade, com MOD de origem mista (autóctone e alóctone), incluindo componentes lábeis e refratários. A análise cromatográfica apresentou similaridade nas respostas iônicas, especialmente nitrato (NO₃⁻), entre o poço e o exutório, sugerindo uma possível lixiviação de nutrientes entre os ambientes. Já a nascente não apresentou variações expressivas ao longo do período amostral. O estudo destacou a necessidade de maior refinamento na calibração das técnicas aplicadas, dado que ambientes subterrâneos possuem concentrações mais baixas, especialmente de compostos orgânicos. O trabalho conseguiu integrar diferentes abordagens analíticas para investigar a interação entre águas superficiais e subterrâneas. Conclui-se, portanto, que a análise da MOD pode ser uma ferramenta complementar à cromatografia iônica, capaz de traçar atividades antrópicas e compreender as dinâmicas ambientais desses sistemas hídricos.

Palavras-chave: Interação; Conectividade; Cromatografia iônica; Fluorescência; UV-Vis.

ABSTRACT

Changes in land use, such as alterations in vegetation cover and management practices, can influence hydrochemical and hydrogeochemical processes by increasing surface runoff and reducing infiltration. These phenomena may facilitate the transport of pollutants to water bodies, compromising water quality and disrupting the balance between recharge, baseflow, and surface runoff processes, thereby integratively affecting both the quality and availability of water resources. In this context, the present study aimed to evaluate the quality of surface and groundwater using physicochemical techniques to assess water quality and to characterize dissolved organic matter (DOM) in these environments through Fluorescence and UV-Visible Absorbance Spectroscopy. Additionally, cation and anion characterization was performed using Ion Chromatography. Analytical techniques such as pH, temperature, electrical conductivity (EC), apparent color, total dissolved solids (TDS), nitrate, dissolved organic carbon (DOC), and chemical oxygen demand (COD) were applied. Sampling was conducted monthly for ionic analysis and quarterly for DOM, at three monitoring points: the spring (LOP01), the outlet (LOP02), and a shallow dug well (LOP04), located in the Lopei River Basin, in Toledo, Paraná, Brazil, covering an area of approximately 94 km². The results indicated that water quality remained within the limits established by current legislation. DOM characterization revealed that the spring and the well shared similar characteristics, showing a predominance of autochthonous, microbial, and labile sources. In contrast, the outlet exhibited greater variability, with DOM of mixed origin (autochthonous and allochthonous), including both labile and refractory components. Chromatographic analysis showed similar ionic responses, especially for nitrate (NO₃⁻), between the well and the outlet, suggesting possible nutrient leaching between environments, while the spring showed no significant variations throughout the sampling period. The study highlighted the need for further refinement in the calibration of applied techniques, as subterranean environments typically exhibit lower concentrations, particularly of organic compounds. This research successfully integrated different analytical approaches to investigate the interaction between surface and groundwater, concluding that DOM analysis can serve as a complementary tool to ion chromatography, capable of tracing anthropogenic activities and enhancing the understanding of environmental dynamics in these aquatic systems.

Keywords: Interaction; Connectivity; Ion Chromatography; Fluorescence; UV-Vis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PROCESSOS DO CICLO HIDROLÓGICO.	24
FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DA ÁGUA NO SOLO E SUBSOLO.	28
FIGURA 3 - CLASSIFICAÇÃO ÁGUA SUBTERRÂNEA-SUPERFICIAL.	29
FIGURA 4 - SISTEMAS DE FLUXO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.	34
FIGURA 5 - CONCEITOS PROPOSTOS POR A) TÓTH (1963), B) WINTER (1976) E C) MEYBOOM (1967).	35
FIGURA 6 – MECANISMOS DE FLUXOS DE AQUÍFEROS.	36
FIGURA 7 - MÉTODOS DE ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA.	47
FIGURA 8 – MATRIZES DE EMISSÃO-EXCITAÇÃO (MEES) E LOCALIZAÇÃO DAS BANDAS DE FLUORESCÊNCIA.	54
FIGURA 9 - CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E LOCALIZAÇÃO DA BP3.	64
FIGURA 10- CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA DA BACIA DO LOPEI.	66
FIGURA 11 - USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA BACIA DO RIO LOPEI.	68
FIGURA 12 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DE ÁGUA.	69
FIGURA 13 – GEORREFERENCIAMENTO DOS PONTOS DE COLETA.	70
FIGURA 14 - SÍNTESE METODOLÓGICA.	71
FIGURA 15 – MATRIZES DE EMISSÃO-EXCITAÇÃO (MEES).	83
FIGURA 16 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA DA NASCENTE (LOP01).	113
FIGURA 17 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO EXUTÓRIO (LOP02).	115
FIGURA 18 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO POÇO (LOP04).	117
FIGURA 19 - CROMATOGRAFIA IÔNICA EM RELAÇÃO A PRECIPITAÇÃO.	118

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - TIPOS DE POÇOS. ^a	31
QUADRO 2 - FATORES E MECANISMOS QUE INFLUENCIAM A DINÂMICA DA MOD EM DIFERENTES SISTEMAS DE USO DO SOLO ^b	38
QUADRO 3 - MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - BANDAS OBSERVADAS NA ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA.....	54
TABELA 2 - ÍNDICES DE FLUORESCÊNCIA.....	77
TABELA 3 - ÍNDICES DE ABSORBÂNCIA.	78
TABELA 4 – RESULTADOS DA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA.	79
TABELA 5 – INDICADORES DE FLUORESCÊNCIA.	84
TABELA 6 – INDICADORES DE ABSORBÂNCIA.	87
TABELA 7 - LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) PARA ANÁLISE IÔNICA.	94
TABELA 8 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	99
TABELA 9 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO PARA NASCENTE (LOP01).....	105
TABELA 10 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO PARA EXUTÓRIO (LOP02).	105
TABELA 11 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO PARA POÇO (LOP04).....	106
TABELA 12 - CÁLCULO DOS INDICADORES DE MATÉRIA ORGÂNICA.	108
TABELA 13 – CONCENTRAÇÃO IÔNICA NA NASCENTE (LOP01).....	112
TABELA 15 – CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO EXUTÓRIO (LOP02).	114
TABELA 17 – CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO POÇO (LOP04).....	116
TABELA 19 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO CATIONICA NOS PONTOS MONITORADOS.	121
TABELA 22 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO ANIÔNICA NOS PONTOS MONITORADOS.	123

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

A ₂₅₀ /A ₃₆₅	- Razão entre Absorbância em 250 nm e 365 nm
A ₃₀₀ /A ₄₀₀	- Razão entre Absorbância em 300 nm e 400 nm
A ₂₈₅ /COD	- Razão entre Absorbância em 285 nm e Carbono Orgânico Dissolvido
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
BIX	- <i>Biological Index</i> (Índice Biológico)
APHA	- <i>American Public Health Association</i> (Associação Americana de Saúde Pública)
CI	- Carbono Inorgânico
COD	- Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP	- Carbono Orgânico Particulado
COT	- Carbono Orgânico Total
CT	- Carbono Total
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
FI	- Fluorescence Index (Índice de Fluorescência)
HIX	- Humification Index (Índice de Humificação)
MEE	- Matriz de Emissão e Excitação
MO	- Matéria Orgânica
MOD	- Matéria Orgânica Dissolvida
NBR	- Norma Brasileira
SUVA ₂₅₄	- Absortividade Ultravioleta e Visível Específica a 254 nm normalizada pelo Carbono Orgânico Dissolvido
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UV- Vis	- Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	HIPÓTESE	19
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo geral	19
1.2.2	Objetivos específicos.....	19
1.3	ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO	19
2	INTERAÇÃO ENTRE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS: UMA REVISÃO	21
2.1	CLASSIFICAÇÃO DOS AQUÍFEROS, MECANISMOS DE INTERAÇÃO E PROCESSOS CONSTRUTIVOS DE POÇOS.....	26
2.2	ALTERAÇÕES NA COBERTURA DO SOLO E SEUS IMPACTOS SOBRE AS ZONAS DE RECARGA, DESCARGA E FLUXO DE ÁGUA	32
2.3	RELAÇÃO ENTRE O SOLO E A MATÉRIA ORGÂNICA DA ÁGUA	37
2.3.1	Dinâmica da matéria orgânica dissolvida do solo	37
2.3.2	Composição da matéria orgânica da água	43
2.4	METODOLOGIAS APLICADAS PARA ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS.....	47
2.4.1	Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	47
2.4.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	49
2.4.3	Espectroscopia de fluorescência	51
2.4.4	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	56
2.5	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO: BASE DE ESTUDO	59
2.6	SÍNTESE DO CAPÍTULO	60
3	ÁREA DE ESTUDO.....	61
3.1	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	63
3.2	CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA.....	65
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO	67
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DE ÁGUA	69
4	INTERAÇÃO ENTRE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS: RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	PARTE 1: UTILIZAÇÃO DE INDICADORES DE FLUORESCÊNCIA PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	72

4.1.1	Contextualização	72
4.1.2	Caracterização da qualidade da água e matéria orgânica.....	74
4.1.3	Avaliação físico-química da qualidade da água.....	78
4.1.4	Análise espectroscópica de fluorescência e seus indicadores	81
4.1.5	Análise dos índices de espectroscopia de UV-Vis.....	86
4.2	SÍNTESE DOS RESULTADOS	89
4.3	PARTE 2: ASSINATURA FÍSICO-QUÍMICA, ESPECTROSCÓPICA E DE CROMATOGRAFIA IÔNICA.....	91
4.3.1	Contextualização	91
4.3.2	Caracterização da matéria orgânica e variáveis complementares	92
4.3.3	Caracterização do uso de técnicas cromatográficas na avaliação da qualidade da água	93
4.3.4	Avaliação da qualidade da água.....	95
4.3.5	Análise espectroscópica de UV-Vis e indicadores de matéria orgânica	107
4.3.6	Análise dos dados de cromatografia iônica	111
4.3.7	Análise de correlação da cromatografia iônica	120
4.4	SÍNTESE DOS RESULTADOS	125
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
5.1	ESTUDOS FUTUROS	131
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE 1	154

1 INTRODUÇÃO

“A água é o princípio de todas as coisas.”

Tales de Mileto

As alterações no uso do solo podem provocar mudanças nos processos hidroquímicos e hidrogeoquímicos que regem os sistemas hídricos. Modificações na cobertura vegetal e no manejo do solo, resultantes de atividades humanas, frequentemente intensificam o escoamento superficial, reduzem a infiltração e promovem o transporte de poluentes para os corpos d'água. Esses impactos alteram de maneira integrada o equilíbrio do ciclo de recarga e descarga das águas, comprometendo tanto a disponibilidade quanto a qualidade dos recursos hídricos (Hariram et al., 2023; Jie et al., 2023; Mishra et al., 2021).

O Brasil é mundialmente reconhecido como uma potência agrícola, com grande parte de seu território destinada à produção de alimentos. Resultado da combinação de condições climáticas favoráveis, solos férteis e vastas áreas de cultivo, que posicionam o país como um dos maiores produtores e exportadores agrícolas do mundo (Vieira Filho; Gasques, 2016; Buainain et al., 2014). Contudo, o uso intensivo do solo destinado às atividades agrícolas também exerce pressão sobre os recursos hídricos, podendo comprometer a qualidade e a dinâmica das águas superficiais e subterrâneas.

A Bacia do Rio Lopei, situada no município de Toledo, no estado do Paraná, exemplifica a predominância do uso agrícola do solo no Brasil. Com grande parte de sua área destinada ao cultivo de soja e outras culturas características da região sul do país, a bacia se destaca pela intensa atividade agrícola. Diante desse contexto e aliado à presença de áreas urbanas e remanescentes de vegetação nativa, configura-se um ambiente relevante para investigar como o uso predominante do solo agrícola pode influenciar as interações entre as águas superficiais e subterrâneas.

Nesse cenário, a caracterização e avaliação da qualidade da água fornece os subsídios necessários para compreender as interações entre os processos hidrológicos e as atividades antrópicas decorrentes do uso e ocupação do solo, e como eles impactam os ambientes hídricos. Entre os diversos métodos disponíveis para avaliar as alterações na qualidade hídrica, além dos métodos tradicionais de qualidade da água, a análise da matéria orgânica dissolvida (MOD) destaca-se como

uma abordagem eficaz, pois permite caracterizar e identificar se os compostos orgânicos presentes na água são de origem natural ou antrópica, atuando como um rastreador de fontes orgânicas.

Muitos trabalhos caracterizaram a MOD através da espectroscopia de fluorescência e de UV-Vis, bem como seus indicadores, em águas superficiais (Coble, 1996; Azevedo et al., 2008; Carstea, 2012; Knapik; Fernandes; Azevedo, 2014a; Knapik et al., 2014b; Knapik et al., 2015; Leithold et al., 2017; Knapik et al., 2019; Kozak et al., 2021; Santos et al., 2021; Vione; Minero; Carena, 2021).

Contudo, o conhecimento atual sobre o ciclo da MOD baseia-se, em grande parte, em estudos realizados em ambientes aquáticos superficiais, onde predominam condições oxigenadas. Nessas condições, compostos ricos em carboxilas tendem a apresentar estabilidade ao longo do tempo. Em contraste, ambientes subterrâneos anóxicos, apresentam processos de transformação de MOD diferentes, devido à ausência de oxigênio e de luz solar, fatores que afetam a degradação orgânica (Kellerman et al., 2018; Zark; Dittmar, 2018)

No Brasil, a caracterização e identificação da MOD em águas subterrâneas permanecem ainda pouco exploradas. A complexidade inerente a essas amostras, aliada às baixas concentrações de substâncias orgânicas desses sistemas, impõe desafios à aplicação de técnicas espectroscópicas, tornando a detecção e análise mais difíceis, embora casos sejam encontrados na literatura (He et al., 2021; Ding et al., 2024; Ding et al., 2025; Dong; Zhou, 2024; Huo; Gao, 2024; Liu et al., 2021; McDonough et al., 2020) sem, no entanto, estabelecer a conexão da interação com águas superficiais e a natureza do uso e ocupação do solo.

Aliado às baixas concentrações de substâncias orgânicas encontradas nas águas subterrâneas, a cromatografia iônica destaca-se como uma técnica mais sensível e amplamente utilizada na identificação e quantificação de íons presentes nesses ambientes (Manikandan; Rajmohan; Anbazhagan, 2020; Geris et al., 2022; Tian et al., 2020; Vaiphei et al., 2020). Quando associada à análise da MOD, essa abordagem possibilita distinguir a origem dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água, sejam eles de natureza geológica, natural ou resultantes de atividades antrópicas.

Dessa forma, ressalta-se a necessidade de ampliar os estudos voltados à análise da MOD em ambientes que apresentam baixas concentrações, para uma compreensão mais integrada do ciclo do carbono e das interações biogeoquímicas

que regem diferentes sistemas aquáticos. Dessa forma, a aplicação de técnicas espectroscópicas aliadas a técnicas cromatográficas nesses ambientes pode possibilitar o detalhamento dos processos que regulam o transporte, a transformação e o ciclo do carbono em sistemas aquáticos, e como eles podem ser modificados de acordo com o uso do solo.

1.1 HIPÓTESE

Em face do contexto da Bacia do Rio Lopei, localizada em Toledo, no estado do Paraná, Brasil, a hipótese central deste estudo propõe que as alterações no uso do solo agrícola, somadas às variações nos índices de precipitação, exercerão influência simultânea sobre a composição físico-química, a dinâmica da matéria orgânica e a concentração de íons presentes nas águas superficiais e subterrâneas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral aprofundar a compreensão da interação entre as águas subterrâneas e superficiais tendo como estudo de caso a Bacia do Rio Lopei, localizada em Toledo, no Estado do Paraná, Brasil.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Realizar a caracterização e quantificação de variáveis físico-químicas indicadoras da qualidade da água nos pontos monitorados.
- b) Realizar a caracterização da matéria orgânica através da espectroscopia de fluorescência e espectroscopia de absorvância (UV-Vis).
- c) Identificar a composição iônica dos pontos monitorados.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

A pesquisa foi dividida em cinco capítulos: 1) Introdução; 2) Ciclo Hidrológico: Interação entre Águas Superficiais e Subterrâneas; 3) Área de estudo; 4) Interação entre Águas Superficiais e Subterrâneas: Resultados; e 5) Considerações Finais.

O Capítulo 1 apresenta a contextualização e relevância do tema estudado, descrevendo as hipóteses abordadas, as justificativas que sustentam a pesquisa e os

objetivos geral e específicos do trabalho. Essa seção estabelece a base conceitual para o desenvolvimento da investigação e sua importância científica e prática.

O Capítulo 2 realiza uma contextualização sobre a interação entre águas superficiais e subterrâneas, destacando a composição e dinâmica do ciclo hidrológico e suas conexões com esses ambientes. Aborda ainda a relação entre o uso do solo, a presença de matéria orgânica e suas implicações na qualidade da água, além de explorar as técnicas utilizadas para a caracterização da matéria orgânica.

O Capítulo 3 apresenta a área de estudo, incluindo uma descrição do histórico de uso e ocupação do solo na região estudada, bem como informações sobre a composição geológica e pedológica. Além disso, destaca as principais atividades desenvolvidas localmente.

O Capítulo 4 apresenta os resultados da pesquisa, organizados em duas seções principais, é realizada uma contextualização com metodologias específicas e posteriormente a apresentação dos resultados e discussão. A Parte 1 (seção 4.1) - Utilização de Indicadores de Fluorescência para Caracterização da Matéria Orgânica engloba análises físico-químicas, espectroscopia de fluorescência e de UV-Vis, bem como os indicadores de matéria orgânica. A Parte 2 (seção 4.2) - Assinatura Físico-Química, Espectroscópica e de Cromatografia Iônica reúne análises físico-químicas, espectroscopia de UV-Vis e indicadores, e cromatografia iônica.

O Capítulo 5 encerra o trabalho, sintetizando os principais achados da pesquisa e destacando as contribuições do estudo para a compreensão da interação entre águas superficiais e subterrâneas. Também são abordadas as limitações e sensibilidades identificadas ao longo da investigação, além de apresentadas perspectivas para futuros estudos que possam ampliar os conhecimentos nesta área.

2 INTERAÇÃO ENTRE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS: UMA REVISÃO

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada a realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.”

Albert Einstein

Desde os primórdios da vida na Terra, a origem e formação da água têm sido objeto de diversas teorias e debates. Questões como a origem da água, os mecanismos envolvidos e os processos que a moldam foram levantadas ao longo do tempo por estudiosos de diferentes épocas (Machado, 2008). Com o passar do tempo, o entendimento do ciclo hidrológico, como se conhece, resulta da combinação desses estudos históricos aliados ao avanço de novas tecnologias que facilitaram o detalhamento dos processos relacionados à natureza do ciclo hidrológico.

Na antiguidade, a água era muitas vezes vista de maneira mística, sendo considerada uma entidade sagrada ou associada a deuses e forças sobrenaturais. Civilizações como as dos Maias, Astecas e Incas, assim como culturas Indígenas norte-americanas, criaram mitos em que a água era central para explicar a criação do mundo e os fenômenos naturais, como chuvas, secas e inundações. Os deuses da chuva e da fertilidade eram frequentemente venerados por meio de rituais para garantir a continuidade do ciclo da água, essencial para a agricultura e a sobrevivência das sociedades (Back, 1981; Scarborough, 1998).

Com o passar do tempo, o entendimento humano sobre a água evoluiu à medida que as civilizações começaram a desenvolver técnicas mais avançadas de manejo e controle hídrico. Na Mesoamérica, por exemplo, os Maias construíram reservatórios sofisticados para coletar e armazenar água durante a estação seca, o que lhes permitiu sustentar grandes centros urbanos e sistemas agrícolas (Luzzadder-Beach et al., 2016; Scarborough, 1998). Ao longo da história, o entendimento da água evoluiu, passando de um símbolo mitológico para sinônimo de poder e disputa, à medida que as sociedades começaram a controlar e manipular a água para agricultura e abastecimento (Boelens, 2015).

A maior contribuição da antiguidade para a compreensão da origem das águas subterrâneas, como parte integrante de um "ciclo hidrológico", é creditada ao arquiteto romano Marcus Vitruvius Pollio (80a.C. – 25a.C.). No Renascimento,

destaca-se Bernard Palissy, um francês do século XVI (1510-1589), cuja influência foi significativa, mas, por ter escrito em francês e não em latim – a língua acadêmica predominante na época –, sua obra acabou sendo subestimada pela comunidade científica (Machado, 2008).

No século XVII, deu-se início à primeira abordagem sistemática dos fenômenos naturais por meio da experimentação e medição. Atribui-se aos cientistas franceses Pierre Perrault (1608-1680) e Edmé Mariotte (1620-1684) os estudos pioneiros que resultaram nas primeiras medições de precipitação e no consequente escoamento dos rios. Os resultados obtidos refutaram a crença predominante, demonstrando que o volume de chuvas era suficiente para manter o fluxo dos rios, e que as águas subterrâneas se originavam da infiltração no solo. Após diversas contribuições para o desenvolvimento do conceito de "ciclo hidrológico", foi somente no século XIX, com as pesquisas do engenheiro francês Henry Darcy (1803-1858) sobre o fluxo de águas subterrâneas em terrenos arenosos, que os mecanismos físicos que governam o movimento dessas águas no subsolo foram devidamente delineados (Machado, 2008).

Após séculos de pesquisas sobre a formação da água na Terra, atualmente, compreende-se que o ciclo hidrológico inicia através do movimento da água na atmosfera, que é induzido pela energia solar e regulado pela troca contínua entre corpos d'água líquidos e vapor atmosférico. A radiação solar aquece as superfícies aquáticas, fazendo com que as moléculas de água mudem de estado físico e escapem para a atmosfera na forma de vapor (Trenberth et al., 2009). Dependendo das condições de temperatura e umidade, essa troca pode resultar em evaporação, que é o movimento líquido da água para o ar, ou condensação, que é o movimento do vapor para a superfície (Oki; Kanae, 2006; Healy et al., 2007).

Quando a quantidade de vapor d'água no ar excede a capacidade máxima de retenção (saturação), o excesso condensa-se em forma de gotículas, formando nuvens ou nevoeiro. A umidade atmosférica, ao ser aquecida e expandida, sobe até atingir uma altitude onde a temperatura é suficientemente baixa para que o vapor se condense em gotas, formando nuvens na presença de partículas sólidas em suspensão ou aerossóis. Essas gotas se agrupam e, quando atingem um tamanho crítico, precipitam-se na forma de chuva, neve ou granizo. Nesse caso, quando a chuva cai ela pode ser interceptada por elementos da vegetação, e quando atinge a superfície do solo ela pode infiltrar no solo, evapotranspirar novamente para a

atmosfera ou escoar superficialmente no solo para corpos d'água superficiais (Healy et al., 2007).

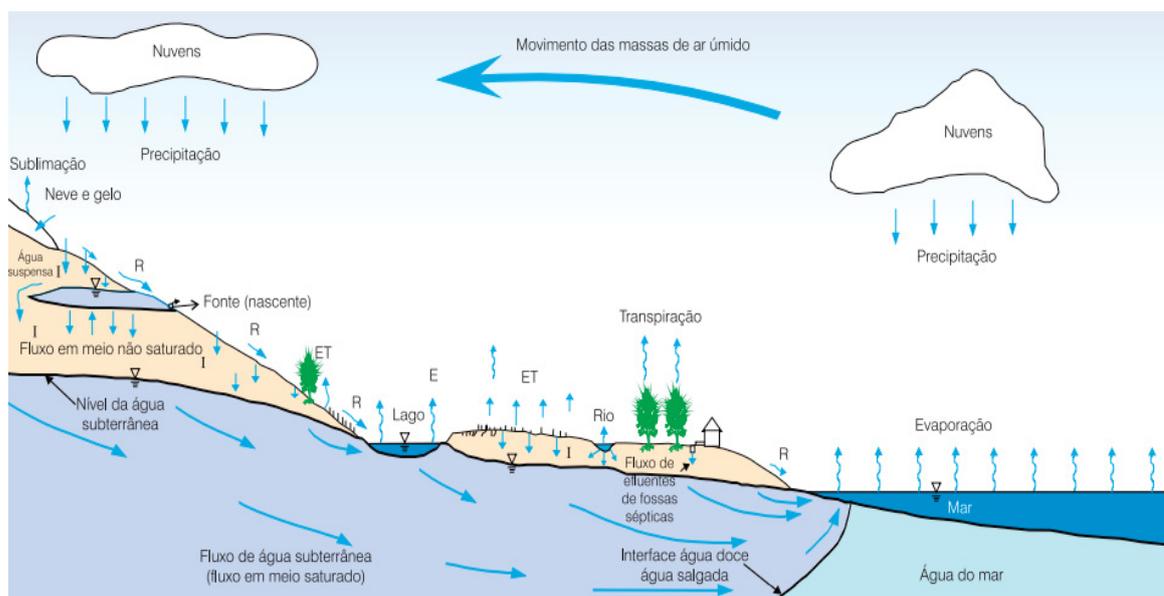
É através do processo de infiltração que comumente se tem a recarga das águas subterrâneas. Quando ocorre um excedente de água na zona vadosa, ou zona não saturada, que continua a infiltrar no solo com o auxílio da gravidade, esta atinge o nível freático, fazendo com que o nível se eleve, permitindo que a água seja armazenada no sistema subterrâneo e flua lentamente em direção a rios, lagos, pântanos e oceanos, onde ocorre a descarga para a superfície. Este fluxo lento de água é armazenado no subsolo enquanto se dirige para as áreas de descarga, atuando como um regulador que assegura a disponibilidade de água para os corpos d'água superficiais, mesmo em períodos de seca (Freeze; Cherry, 1979; Healy et al., 2007; Feitosa et al., 2008).

Contudo, nem todos os eventos de precipitação promovem o reabastecimento do aquífero. A maioria fica retida na zona vadosa, sendo utilizada pela transpiração da vegetação. O momento e a magnitude do reabastecimento que atinge o nível freático dependem das características e estrutura do solo, composição geológica do local e da tipologia de zona saturada existente e de sua profundidade, bem como da duração e intensidade da precipitação (Poeter et al., 2020).

Historicamente, às águas subterrâneas e superficiais foram trabalhadas como entidades distintas, sendo analisadas e quantificadas separadamente. Contudo, nas últimas décadas, esses dois ambientes passaram a não ser mais tratados como elementos isolados dentro do sistema hidrológico, mas que interagem em diversas paisagens fisiográficas e climáticas (Banerjee; Ganguly, 2023). Por se tratar de ambientes que interagem entre si e com o meio inserido, o que ocorre em um ambiente tende a refletir-se no outro.

Logo, a troca contínua, dinâmica e bidirecional entre esses dois ambientes ilustra a estreita ligação entre elas. Em um momento, uma molécula de água pertence ao reservatório subterrâneo e, no momento seguinte, pertence ao reservatório de água superficial (Feitosa, 2008; Poeter et al., 2020). Os processos que caracterizam o ciclo hidrológico são ilustrados na FIGURA 1, com destaque para o detalhamento no formato dos fluxos dos distintos processos envolvendo a precipitação, a evaporação, evapotranspiração, infiltração, escoamento superficial e as variações de armazenamento.

FIGURA 1 - PROCESSOS DO CICLO HIDROLÓGICO.



FONTE: Feitosa (2008).

Embora o ciclo hidrológico seja um processo natural, ele é afetado por alguns interferentes que podem alterar sua dinâmica. Essas interferências decorrem tanto de processos naturais quanto de atividades antrópicas, que podem impactar a distribuição, a qualidade e o movimento da água entre os sistemas.

Mudanças no uso do solo e na gestão dos cursos hídricos podem influenciar o processo natural do ciclo hidrológico. A urbanização e o desmatamento, por exemplo, podem alterar o fluxo natural da água e os processos de interceptação, o que consequentemente afeta as taxas de precipitação e evaporação Martínez-Nájera (2013). Além disso, práticas como irrigação agrícola (Scanlon et al., 2002) e construção de barragens (Molle; Wester; Hirsch, 2010) podem modificar a hidrologia local, influenciando a recarga subterrânea e os padrões de escoamento superficial.

De forma complementar, Eshleman (2004), Dwarakish e Ganasri (2015) corroboram com essa visão, ao destacarem como as alterações no uso do solo e mecanismos de mudanças climáticas podem afetar processos do ciclo hidrológico, como o escoamento superficial e a evapotranspiração. Essas mudanças resultam no aumento do escoamento, pela redução de locais que promovam a infiltração de água no solo, o que leva ao risco de inundações e reduzindo a recarga dos aquíferos. Além disso, a perda de vegetação compromete não apenas a infiltração de água no solo, mas também as taxas de evapotranspiração, o que contribui para o aquecimento exacerbado do solo, e diminui o fluxo dos rios.

Outro interferente é a superexploração de águas subterrâneas para abastecimento, agricultura e indústria, que pode provocar o rebaixamento dos níveis dos aquíferos devido a abertura de novos poços (Batista et al., 2023). Esse processo não apenas diminui o fluxo de água subterrânea que abastece os rios (*baseflow*), mas também pode inverter o fluxo natural, fazendo com que a água superficial seja captada pelos aquíferos (Chen; Yin, 2001).

As interações entre o clima e a química atmosférica também afetam o ciclo hidrológico, alterando a concentração de compostos radioativamente ativos, como o metano (CH₄) e o ozônio (O₃), que influenciam nos processos de absorção e emissão de radiação solar, afetando a temperatura terrestre (Isaksen et al., 2009). Com isso, regiões mais chuvosas podem ter aumento do escoamento superficial e dos processos erosivos, enquanto regiões mais secas sofrem com menor recarga dos aquíferos (Felzer et al., 2009).

Wu, Christidis e Stott (2013), demonstraram que, entre 1950 e 1980, as emissões de aerossóis antropogênicos enfraqueceram a ocorrência do ciclo hidrológico, reduzindo a precipitação global. A partir da década de 1980, esse efeito foi revertido pelo aumento dos gases de efeito estufa, resultando na intensificação do ciclo. Embora a tendência global de precipitação permaneça insignificante, os impactos isolados dos aerossóis e gases de efeito estufa são consideráveis. Com menos aerossóis na atmosfera, há menos bloqueio da radiação solar, fazendo com que mais energia alcance a superfície terrestre, intensificando os processos de evaporação e precipitação.

Wilcox et al. (2020) destacam que os aerossóis antropogênicos, ao refletirem a radiação solar, exercem um efeito de resfriamento na atmosfera, reduzindo a precipitação em diversas regiões, pela ausência dos processos de evaporação e evapotranspiração. Contudo, com a esperada diminuição dos aerossóis, projeta-se um aumento expressivo na precipitação, gerando alterações nos padrões climáticos regionais. Os autores ressaltam que as reduções rápidas nas emissões de aerossóis entre o presente e a década de 2050 podem causar um aumento na precipitação global, mas que os efeitos dessas mudanças dependerão da magnitude das emissões regionais de aerossóis e dos gases de efeito estufa (Banerjee; Ganguly, 2023).

Diversos estudos têm ressaltado como as mudanças climáticas estão impactando o ciclo hidrológico, intensificando eventos extremos e introduzindo novos desafios para a gestão sustentável dos recursos hídricos (Katz; Brown, 1992;

Houghton, 1996; Grover, 2015; Tohver et al.,2014; Taye et al., 2015; Tolentino et al.,2016; Wang; Liu, 2023; Huo; Gao, 2024).

Portanto, a literatura científica aponta que o aumento das temperaturas globais acelera o ciclo da água, elevando a taxa de evapotranspiração e alterando os padrões de precipitação e a distribuição dos recursos hídricos em escala global. Essas transformações impõem a necessidade de adaptações nas políticas de gestão hídrica, uma vez que a imprevisibilidade dos fluxos e a maior incidência de extremos hidrológicos representam uma ameaça.

De acordo com as projeções do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2023), com o aumento das temperaturas, haverá uma intensificação dos eventos de precipitação extrema em algumas áreas, ao passo que outras regiões experimentarão uma maior aridez. A crescente imprevisibilidade dos padrões hidrológicos implica que as regiões tradicionalmente seguras em termos de disponibilidade hídrica poderão enfrentar novos riscos. Além disso, o relatório do IPCC (2023) menciona que a adaptação às mudanças climáticas será essencial para mitigar os impactos nos recursos hídricos, recomendando políticas de gestão integradas que considerem a resiliência dos sistemas de abastecimento de água e a infraestrutura crítica para enfrentar a intensificação dos eventos extremos.

Todas essas mudanças afetam os padrões normais do ciclo hidrológico, contribuindo para a redistribuição espacial da precipitação, provocando um deslocamento dos regimes de chuva. Além disso, promovem um aumento na incidência de eventos extremos, como inundações e períodos de estiagem, o que agrava a vulnerabilidade de ecossistemas e comunidades humanas à variabilidade climática (Chagas et al., 2022; Wang; Liu, 2023). No contexto da interação entre águas superficiais e subterrâneas existe ainda uma lacuna a ser preenchida, não só do ponto de vista de quantidade/recarga das águas, mas dos potenciais implicações de alterações de qualidade da água.

2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS AQUÍFEROS, MECANISMOS DE INTERAÇÃO E PROCESSOS CONSTRUTIVOS DE POÇOS

Os aquíferos podem ser classificados segundo a pressão da água presente em suas superfícies limítrofes e pela capacidade dessas camadas de transmitir água. Com relação à pressão nas superfícies limitantes, os aquíferos podem ser divididos em dois tipos principais: confinados, onde a água está sob pressão não atmosférica

entre camadas impermeáveis, e livres, onde a água está sob pressão atmosférica e em contato direto com a superfície do solo (Freeze; Cherry, 1979; Todd; Mays, 2005; Feitosa, 2008; Karamouz; Ahmadi; Akhbari, 2011; Fetter et al., 2017).

A diferença entre o aquífero livre e o confinado baseia-se na existência de camadas confinantes. O aquífero livre, também chamado de freático, localiza-se sob uma camada permeável que permite a infiltração da água. Nesse tipo de aquífero, o nível freático está em equilíbrio com a pressão atmosférica, variando conforme as condições de precipitação e evaporação. Em contraste, o aquífero confinado, ou cativo, encontra-se entre camadas impermeáveis que restringem o fluxo vertical de água. Devido a essa configuração, a água no aquífero confinado está sob pressão superior à atmosférica, o que pode resultar na elevação espontânea da água em poços artesianos quando perfurados (Freeze; Cherry, 1979; Heath, 1983; Todd; Mays, 2005; Feitosa, 2008; Karamouz; Ahmadi; Akhbari, 2011; Fetter et al., 2017).

Dessa forma, como os aquíferos livres estão diretamente ligados à superfície do solo, tornam-se mais suscetíveis à contaminação e às variações nos níveis de água causadas por chuvas e secas. Já os aquíferos confinados, que estão mais isolados, a água tende a ter menos vulnerabilidade a contaminação, uma vez que os níveis de água são menos afetados por mudanças de precipitação em curto prazo (Poeter et al., 2020).

As zonas de um aquífero podem ser divididas em zona de aeração, onde os poros do solo contêm tanto água quanto ar, e zona de saturação, na qual os poros estão completamente preenchidos por água, sendo ambas separadas pelo nível hidrostático. Os aquíferos também podem ser classificados em livres, quando estão em contato direto com a superfície, e confinados (ou cativos), quando se encontram entre camadas impermeáveis, estando isolados da atmosfera. Essa condição confere ao aquífero confinado uma maior pressão interna na sua zona saturada (Freeze; Cherry, 1979; Heath, 1983; Todd; Mays, 2005; Fetter et al., 2017).

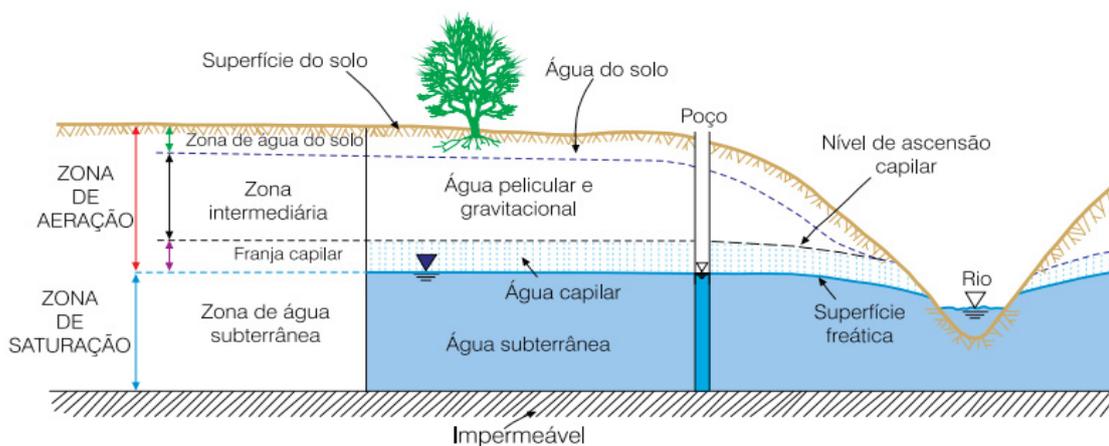
As interações entre águas superficiais e subterrâneas ocorrem através de fluxos verticais e trocas horizontais entre a zona de saturação e a superfície. A zona de aeração, situada acima da superfície freática, contém água nos poros do solo sem preenchê-los totalmente, sendo composta pela zona intermediária, onde a água é retida por capilaridade, e a franja capilar, que conecta à zona de saturação. A zona de saturação, completamente preenchida por água, é delimitada pela superfície freática,

cujo nível varia conforme a recarga e descarga de águas subterrâneas (Heath, 1983; Todd; Mays, 2005; Feitosa, 2008; Rudolph; Cey, 2020), ilustrado na FIGURA 2.

A água da superfície pode infiltrar no solo, e quando atinge profundidade, recarrega os aquíferos subterrâneos, enquanto a água subterrânea pode emergir para a superfície, alimentando rios e lagos (Lewandowski; Meinikmann; Krause, 2020; Banerjee; Ganguly, 2023). Essa troca de água entre os sistemas subterrâneos e superficiais permite a transferência de nutrientes e substâncias químicas de um ambiente para o outro (Jung; Kim, 2023).

Desta forma, reações químicas e processos de intemperismo geoquímico podem modificar a composição química da água nos dois ambientes. Essas interações químicas influenciam a qualidade da água e a disponibilidade de nutrientes essenciais, como nitrogênio e fósforo, nos ecossistemas aquáticos e terrestres (Winter et al., 1999; Mouchos et al., 2022; Gupta; Kumar Sharma, 2023).

FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DA ÁGUA NO SOLO E SUBSOLO.



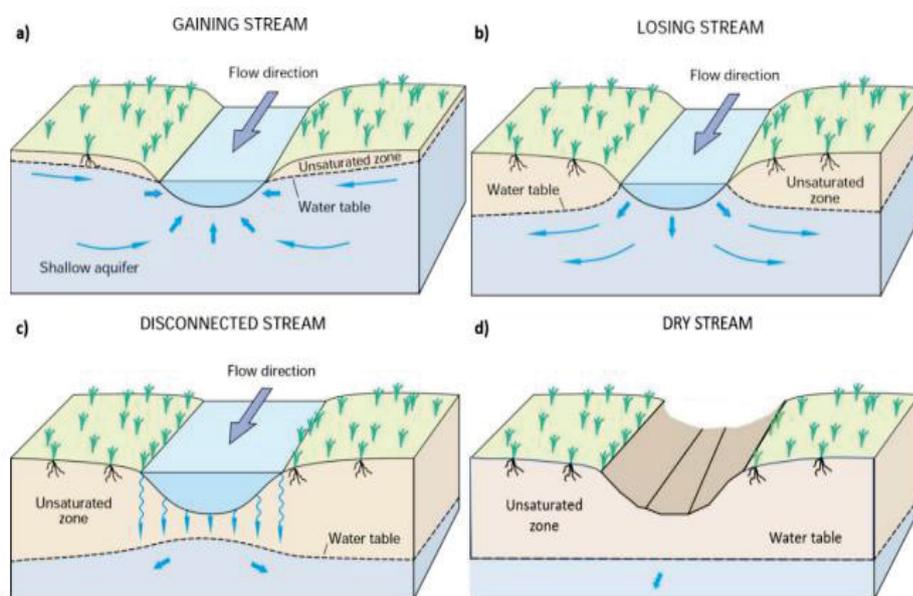
FONTE: Feitosa (2008).

O movimento da água subterrânea das áreas elevadas para as áreas mais baixas ocorre enquanto o nível do freático for superior ao nível da água presente nos riachos ou sob eles. As partes dos riachos que recebem água subterrânea são conhecidas como '*gaining stream*' ou 'ganhadores' (FIGURA 3a). Os riachos ganhadores apresentam um volume de água crescente (tornando-se mais largos, mais profundos ou mais rápidos) à medida que seguem seu curso. Esse é o principal processo pelo qual a água subterrânea aflora à superfície (Banks et al., 2009; Poeter et al., 2020; Uhl et al., 2022; Banerjee; Ganguly, 2023; Freund et al., 2023).

A água que ingressa no riacho a partir do sistema subterrâneo é responsável por manter o fluxo base. Em áreas onde o nível freático está mais profundo que o nível da água no riacho, a água flui para o subsolo. Nessas situações, as seções onde a água infiltra no solo são chamados *'losing stream'* ou *'perdedores'* (FIGURA 3b). Os riachos perdedores mostram uma diminuição no volume de água, com o fluxo diminuindo à medida que se avança no curso (tornando-se mais rasos, estreitos e/ou com corrente mais lenta), podendo eventualmente secar completamente (FIGURA 3d) (Banks et al., 2009; Poeter et al., 2020; Uhl et al., 2022; Banerjee; Ganguly, 2023; Freund et al., 2023).

Rios que secam em certas épocas, são denominados *'riachos intermitentes ou efêmeros'*. Já os riachos que mantêm seu volume ao longo do ano, mesmo durante os períodos de seca, devido à recarga constante do nível freático, são chamados de riachos perenes (Poeter et al., 2020).

FIGURA 3 - CLASSIFICAÇÃO ÁGUA SUBTERRÂNEA-SUPERFICIAL.



FONTE: Poeter et al. (2023).

A escolha do tipo de poço e a intensidade da extração de água subterrânea também podem impactar a disponibilidade superficial. Essa interdependência ocorre porque a extração excessiva de água subterrânea reduz o nível freático, afetando fluxos de base que alimentam corpos d'água superficiais (Freeze; Cherry, 1979; Heath, 1983; Todd; Mays, 2005; Fetter et al., 2017; Uchôa et al., 2024).

Ao longo dos séculos, os métodos de perfuração de poços no Ocidente apresentaram avanços limitados, com inovações ocorrendo apenas próximo ao final da Idade Média. Nesse contexto, destacam-se as notáveis obras de captação de água desenvolvidas na Espanha, como os “*mayrá*” madrilenhos, que abasteceram a capital até meados do século XIX. Mesmo os poços escavados, cuja construção demandava menor grau de sofisticação tecnológica, exibiam dimensões monumentais e ornamentações que os qualificavam como verdadeiras realizações arquitetônicas. Entre os exemplos mais emblemáticos, encontra-se o “*Pozzo di San Patrizio*”, em Orvieto, na Itália (Machado, 2008).

Segundo Machado (2008), somente com a invenção e o aprimoramento das máquinas a vapor foi possível avançar na captação de água dos poços, tanto para abastecimento quanto para mineração. No século XIX, as máquinas a vapor acopladas aos equipamentos de perfuração tornaram-se fundamentais, facilitando o alcance de maiores profundidades com maior eficiência.

Atualmente, os métodos de perfuração de poços evoluíram graças aos avanços tecnológicos. Equipamentos modernos, como perfuratrizes rotativas e sistemas de perfuração direcionada, permitem alcançar profundidades e precisões antes inimagináveis. Tecnologias como a perfuração horizontal e o uso de sensores avançados facilitaram a exploração eficiente dos recursos hídricos e minerais. Além disso, a preocupação com a sustentabilidade ambiental impulsionou a adoção de práticas que procuram minimizar os impactos causados durante o processo de perfuração (Vincké; Mabile, 2004; Giampá; Gonçales, 2013; Teodoriu; Bello, 2021).

No Brasil, existem normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) que regulamentam as atividades relacionadas a poços tubulares profundos, garantindo a gestão adequada e sustentável dos recursos hídricos subterrâneos. Entre elas, a NBR (Norma Brasileira Regulamentadora) 12.212 estabelece os critérios para a elaboração de projetos de poços tubulares, abordando aspectos técnicos para garantir eficiência e segurança. A NBR 12.244 regula os procedimentos de construção desses poços, especificando métodos de perfuração, revestimento e proteção sanitária, de forma a assegurar a qualidade da água captada. A NBR 15.495-1 trata da manutenção e reabilitação de poços tubulares, detalhando práticas que prolongam sua vida útil e otimizam seu desempenho. Por fim, a NBR 13.895 define os critérios para a desativação de poços tubulares profundos, orientando sobre os passos

necessários para o fechamento seguro e ambientalmente adequado, preservando os aquíferos e prevenindo contaminações.

Atualmente, existem diferentes tipos de poços destinados a variadas finalidades, cada um com especificidades técnicas adequadas às suas funções. Esses poços podem apresentar diferenças em profundidade, vazão e qualidade da água captada (Giampá; Gonçalves, 2013). Enquanto alguns são projetados para captação de água em camadas freáticas superficiais, outros são direcionados para aquíferos confinados, conforme descrito no QUADRO 1.

QUADRO 1 - TIPOS DE POÇOS.^a

Tipo de Poço	Descrição	Profundidade^b	Vazão Média	Qualidade da água
Poço Raso/Cacimba	Poço escavado manualmente com grandes diâmetros e profundidades rasas, acessando aquíferos freáticos.	De 20-50 m	1,5 a 5,0 m ³ /d	Baixa, sujeita a contaminação superficial.
Poço Artesiano	Poço perfurado que atinge aquíferos confinados, onde a pressão natural pode fazer a água jorrar.	100-2000 m	2 m ³ /h	Alta, isolada de contaminação superficial.
Poço Semiartesiano	Poço perfurado que não atinge pressão suficiente para jorrar, necessitando de bomba para extração.	50-300 m	0,5 a 3,0 m ³ /h	Moderada a alta, dependendo do aquífero.
Poço de Monitoramento	Poço utilizado para monitoramento de qualidade e fluxo de água subterrânea.	Variável	N/A	N/A, foco é monitoramento.

FONTE: A autora (2025). Nota: ^a Com base nas normas NBR 12212, NBR 12244, NBR 15.495-1, NBR 13.895. ^b Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS). N/A: Não aplicável.

Os desafios técnicos e ambientais relacionados à construção e operação de poços são variados. Um dos principais problemas é a contaminação dos aquíferos, especialmente em poços rasos, que estão mais expostos a poluentes superficiais, como resíduos agrícolas, industriais e esgoto doméstico (Santi; McCray; Martens, 2006). Além disso, a extração excessiva de água subterrânea pode resultar no rebaixamento do nível freático, o que compromete o abastecimento local e pode causar efeitos como a intrusão salina em áreas costeiras (Alfarrah; Walraevens, 2018).

No Brasil, a redução da disponibilidade de água superficial tem sido observada como uma consequência da extração intensiva de água subterrânea, particularmente em regiões onde a agricultura exerce um papel central na economia local. A prática de irrigação em larga escala, essencial para manter a produção agrícola em níveis competitivos, frequentemente depende da captação de água subterrânea, uma vez que a disponibilidade superficial é insuficiente para atender à demanda. Esse uso intensivo de aquíferos, associado a períodos prolongados de seca, em que verifica-se um aumento expressivo na perfuração de poços para a captação de água subterrânea, contribui para o desequilíbrio hídrico, levando à redução dos níveis freáticos e, conseqüentemente, afetando a recarga dos corpos d'água superficiais (Nunes et al., 2022; Volken et al., 2022; Almeida et al., 2024).

A perfuração excessiva de poços é uma prática frequentemente implementada como uma medida emergencial para atender à crescente demanda hídrica, sobretudo no setor agrícola. No entanto, a intensificação da exploração dos aquíferos nesses períodos críticos pode acentuar a redução dos níveis freáticos, comprometendo a capacidade de recarga dos corpos d'água superficiais a longo prazo (Batista et al., 2023).

Em resumo, a classificação dos aquíferos, os mecanismos de interação entre águas subterrâneas e superficiais, e os processos construtivos de poços são aspectos importantes para garantir a eficiência dos processos de captação de água, e estão intrinsecamente ligados à dinâmica de uso e ocupação do solo. A distinção entre aquíferos confinados e livres, assim como o conhecimento dos processos de recarga e descarga, são importantes no planejamento e na construção de poços. Além disso, a interação entre as diferentes camadas geológicas e os processos de recarga e descarga dos aquíferos exige um planejamento adequado tanto para garantir a captação eficiente quanto para minimizar os impactos ambientais.

2.2 ALTERAÇÕES NA COBERTURA DO SOLO E SEUS IMPACTOS SOBRE AS ZONAS DE RECARGA, DESCARGA E FLUXO DE ÁGUA

As zonas de recarga são áreas onde a água da chuva ou de rios se infiltra no solo e recarregam os aquíferos subterrâneos. Nessas regiões, o solo permeável permite que a água penetre, contribuindo para a reposição das reservas hídricas subterrâneas. As zonas de descarga, por sua vez, são locais onde a água subterrânea emerge à superfície, conhecidas como nascentes. Nesse contexto, o fluxo de água na

superfície terrestre refere-se ao movimento da água através do solo e das rochas, seja em direção aos aquíferos (na recarga) ou em direção à superfície (na descarga) (Feitosa, 2008; Poeter et al., 2011).

Os processos de recarga, descarga e fluxo das águas subterrâneas são fortemente influenciados por uma combinação de fatores hidrogeológicos, geomorfológicos, padrões de uso e ocupação do solo, além da variabilidade sazonal e condições climáticas. A hidrogeologia determina a capacidade de armazenamento e o movimento da água nos aquíferos, enquanto a geomorfologia influencia a topografia e a direção dos fluxos. O uso do solo, como urbanização e agricultura, impacta na infiltração da água e transporte de poluentes, e fatores sazonais, como secas ou períodos chuvosos, controlam a disponibilidade de água para recarga. As condições climáticas, como temperatura e precipitação, também exercem um papel importante, afetando tanto a evaporação quanto a recarga de aquíferos (Foster et al., 2006; Winter et al., 1998).

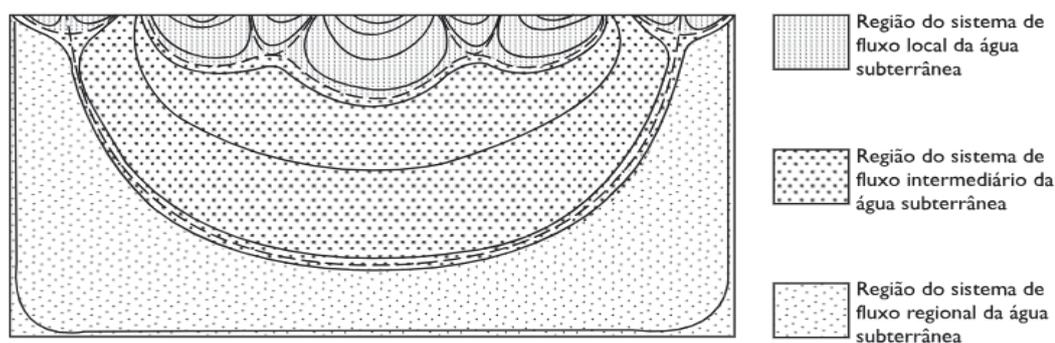
As mudanças na cobertura do solo podem afetar a quantidade e qualidade da água disponível em uma região (Li et al., 2018; Česonienė et al., 2023). A urbanização leva ao aumento das superfícies impermeáveis, reduzindo a recarga das águas subterrâneas e aumentando o escoamento superficial, promovendo maiores riscos de inundação (Randhir; Tsvetkova, 2011). Enquanto a agricultura intensiva altera as taxas de evapotranspiração e os padrões de fluxo de água, impactando a descarga do rio e a disponibilidade geral de água (Luan et al., 2018), bem como no transporte e ocorrência de poluentes.

Da mesma forma, as mudanças sazonais, como as flutuações na precipitação e na temperatura, influenciam na disponibilidade de água, na recarga dos aquíferos e na descarga para os corpos d'água superficiais. Períodos de precipitação mais frequentes, com chuvas frontais, podem aumentar a recarga dos aquíferos, enquanto períodos de seca podem reduzir a disponibilidade e descarga, podendo ser agravados devido a ocorrência de eventos climáticos extremos (Costa et al., 2023).

Historicamente, as características geológicas foram um dos principais fatores discutidos acerca dos processos de recarga, descarga e fluxo de água. Tóth (1963) enfatizou a importância de considerar as características do terreno para compreender a dinâmica das águas subterrâneas, ao propor uma classificação em sistemas de fluxo local, intermediário e regional. No contexto do fluxo local, a água se desloca em proximidade a áreas de descarga, que podem incluir nascentes, represas ou lagos.

Por outro lado, o sistema de fluxo intermediário é marcado por variações topográficas, como elevações e depressões. Enquanto isso, no fluxo regional, a água viaja por longas distâncias e sua descarga frequentemente está relacionada a grandes rios, lagos ou até mesmo ao oceano, conforme mostra a FIGURA 4.

FIGURA 4 - SISTEMAS DE FLUXO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.



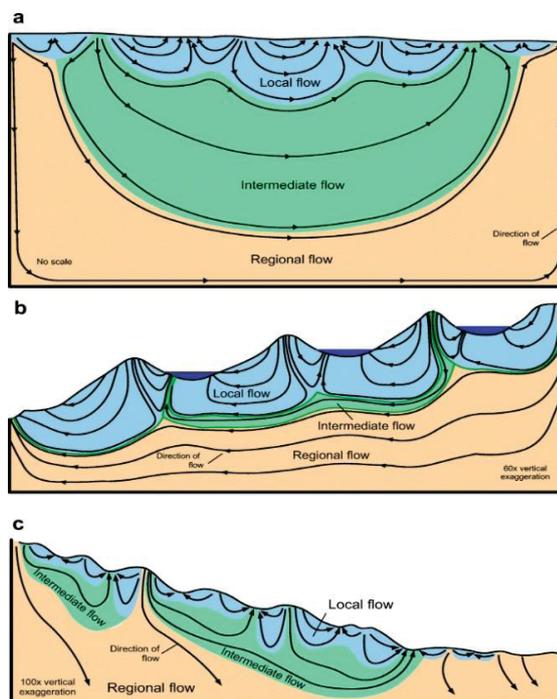
FONTE: Adaptado de Tóth (1963).

Continuamente, Winter (1976) ao pesquisar sobre a simulação numérica da interação entre múltiplos lagos e águas subterrâneas, destacou a complexidade dos sistemas de fluxo em cenários com vários corpos d'água, ao considerar fatores como distribuição de sedimentos, posição dos aquíferos e topografia. Esses elementos influenciam diretamente a interação entre áreas de recarga e zonas de descarga (Meyboom, 1967).

Wilcox, Baedke, Thompson (2020) compilaram e diferenciaram os modelos anteriormente propostos, acerca do fluxo em águas subterrâneas. Na FIGURA 5a, Tóth (1963) sugere que a topografia influencia o fluxo, com a química da água variando de jovem a madura nos fluxos locais e regionais. Na FIGURA 5b, Winter (1976) ilustra sistemas de fluxo rasos, profundos e intermediários em múltiplos lagos. Já na FIGURA 5c, Meyboom (1967) destaca áreas de recarga e zonas de descarga nos sistemas de fluxo local e intermediário.

Resumidamente, a topografia, que inclui a elevação do terreno e a configuração das superfícies de água, influencia a direção e a velocidade do fluxo de água subterrânea (Banerjee; Ganguly, 2023). A inclinação do terreno pode determinar a direção do fluxo, enquanto as áreas de maior elevação podem atuar como zonas de recarga, onde a água penetra no solo, e as áreas mais baixas podem ser zonas de descarga, onde a água emerge na superfície ou alimenta corpos d'água (Wilcox; Baedke; Thompson, 2020).

FIGURA 5 - CONCEITOS PROPOSTOS POR A) TÓTH (1963), B) WINTER (1976) E C) MEYBOOM (1967).



FONTE: Wilcox, Baedke e Thompson (2020).

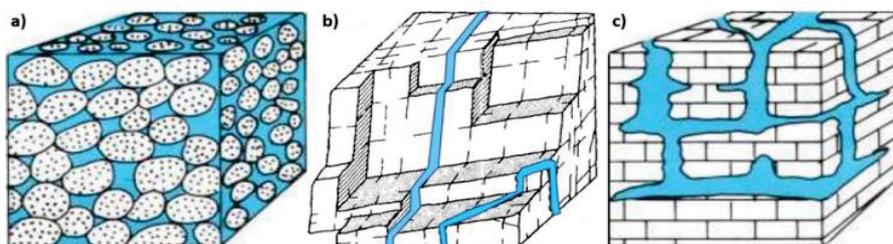
Por outro lado, a geologia, que engloba a composição e a estrutura das camadas rochosas e dos depósitos sedimentares, influencia a permeabilidade do subsolo e a capacidade de armazenamento de água. Rochas porosas, como arenito e calcário, permitem a passagem da água com mais facilidade, enquanto rochas impermeáveis, podem restringir o movimento da água. Além disso, falhas geológicas e fraturas nas rochas podem criar caminhos preferenciais para o fluxo de água subterrânea (Luo et al., 2023); Wilcox; Baedke; Thompson, 2020).

Em relação aos caminhos preferenciais de passagem de água, há três diferentes mecanismos de armazenamento e fluxo de água subterrânea, conforme ilustrado na FIGURA 6: (i) em poros de sedimentos não consolidados, (ii) em fraturas de rochas consolidadas, (iii) e em cavidades cársticas em rochas carbonáticas (Gale, 1982; Heath, 1983; Poeter et al., 2020; Wilcox; Baedke; Thompson, 2020).

O primeiro mecanismo de armazenamento refere-se à presença de poros em sedimentos não consolidados, onde a água é armazenada nos espaços vazios entre os grãos de sedimentos, como areia, cascalho e argila. Esses aquíferos, denominados aquíferos porosos, possuem uma elevada porosidade, o que lhes confere uma boa capacidade de armazenamento (Feitosa, 2008). No entanto, a permeabilidade desses

aquíferos pode variar em função do tamanho e da distribuição dos grãos, conforme ilustra a FIGURA 6a.

FIGURA 6 – MECANISMOS DE FLUXOS DE AQUÍFEROS.



FONTE: Chapelle (2022).

O segundo mecanismo está associado ao fluxo de água através de fraturas em rochas consolidadas, como basaltos, granitos e arenitos. Esses aquíferos fraturados apresentam baixa porosidade intergranular; contudo, as fraturas e falhas presentes nas rochas atuam como condutos preferenciais para o fluxo da água. A permeabilidade é fortemente condicionada pela conectividade e pelo grau de abertura das fraturas. Aquíferos desse tipo são característicos de terrenos cristalinos e antigos, onde a rocha matriz tem uma capacidade limitada de armazenamento de água (Berkowitz, 2002; Ford; Williams, 2007), conforme ilustra a FIGURA 6b.

O terceiro mecanismo de armazenamento ocorre em cavidades cársticas, resultantes da dissolução de rochas carbonáticas, como calcário e dolomita. Esses sistemas, conhecidos como aquíferos cársticos, apresentam grandes condutos e cavernas subterrâneas. A presença dessas grandes cavidades torna os aquíferos cársticos altamente permeáveis, contudo, também os torna mais suscetíveis à contaminação, uma vez que a infiltração da água superficial ocorre de forma acelerada por meio de fendas e fissuras (Ford; Williams, 2007), conforme ilustra a FIGURA 6c.

Assim, a diversidade dos ambientes geológicos influencia o armazenamento e o fluxo da água subterrânea. Diferentes formações apresentam variações na maneira como a água se move através delas, influenciando a velocidade e a direção desse fluxo. A compreensão dessas dinâmicas se torna relevante para a gestão adequada dos recursos hídricos subterrâneos, visto que cada tipo de formação apresenta desafios únicos em termos de recarga, extração e preservação da qualidade da água.

2.3 RELAÇÃO ENTRE O SOLO E A MATÉRIA ORGÂNICA DA ÁGUA

A relação entre o solo e a matéria orgânica aquática (MOA) tanto em águas superficiais quanto subterrâneas, é um aspecto importante nos estudos ecológicos e hidrológicos devido à sua influência nos processos biogeoquímicos que regulam os ecossistemas. O solo atua como fonte primária de matéria orgânica dissolvida (MOD), transportada para os ambientes aquáticos por meio de lixiviação, erosão e escoamento superficial (Stutter; Graeber; Weigelhofer, 2020; Liao et al., 2023).

Embora a MOD corresponda a uma pequena fração da matéria orgânica total (MOT) nos solos, o que a torna relevante é sua capacidade de influenciar diversos processos biogeoquímicos, como a ciclagem do carbono, a interação de nutrientes e a mobilização de metais (Kaiser; Kalbitz, 2012). Ela atua como um indicador de mudanças ecológicas, dada sua importância nos ciclos biogeoquímicos e sua mobilidade, tanto no solo quanto em ambientes aquáticos (Bolan et al., 2011).

O reconhecimento da importância da MOD no ambiente terrestre tem aumentado, resultando em esforços para aplicar esse conhecimento às dinâmicas dos ecossistemas aquáticos. Contudo, o comportamento da MOD em solos terrestres é diferente daquele observado em sistemas aquáticos. Nesses, a biomassa de produtores primários é mais limitada, fontes externas prevalecem, a área superficial das partículas sólidas reativas (como os sedimentos) é menor e a fotólise, juntamente com outras reações induzidas pela luz, exerce grande influência sobre o destino da MOD (Bolan et al., 2011).

2.3.1 Dinâmica da matéria orgânica dissolvida do solo

A quantidade e a composição da MOD nos solos são influenciadas por diversos fatores, como o tipo de vegetação presente, as práticas de manejo adotadas (incluindo cultivo, rotação de culturas, aplicação de cal, fertilizantes e adubos orgânicos), além de características edáficas (como o tipo de solo, mineralogia das argilas e presença de óxidos metálicos) e fatores ambientais, como temperatura e precipitação. As alterações na MOD devido ao manejo tendem a ter efeito passageiro, enquanto os impactos de longo prazo estão mais vinculados ao tipo de vegetação e à quantidade de resíduos orgânicos, incorporados ao solo (Chantigny; 2003; Ward et al., 2007).

O balanço de MOD nos solos resulta de uma variedade de processos biogeoquímicos que regulam a entrada e saída de carbono orgânico na camada superficial das florestas, solos agrícolas e de pastagem. Esses processos englobam mecanismos biológicos (como biodegradação/decomposição e biotransformação), químicos (incluindo sorção, complexação e fotodegradação) e físicos (como lixiviação e eluviação), que são influenciados por fatores bióticos e abióticos, tais como pH do solo, níveis de carbono orgânico e argila, atividade microbiana, além de variáveis ambientais como temperatura e umidade (Bolan et al., 2011), conforme descrito no QUADRO 2.

QUADRO 2 - FATORES E MECANISMOS QUE INFLUENCIAM A DINÂMICA DA MOD EM DIFERENTES SISTEMAS DE USO DO SOLO^b.

Mecanismo/Fator	Terras Agrícolas		Terras Florestais		Zonas Úmidas	
	Arável	Pastagem/ Pradaria	Planalto	Savana	Arroz	Pântanos
Sorção	M	M	M	M	M	B
Complexação	B	M	B	M	M	A
Biodegradação	M	M	M	M	M	M
Biotransformação ^a	NA	NA	NA	M	A	A
Fotodegradação	B	B	B	B	M	A
Lixiviação	M	M	M	M	A	A
Vegetação	M	M	M	M	M	B
Cultivo	A	B	NA	NA	NA	NA
Aditivos ao solo	A	M	NA	NA	A	NA
pH do solo	M	M	B	B	M	B
Mineralogia da argila	M	M	B	B	M	B
Óxidos metálicos	M	M	B	B	M	B
Matéria orgânica	M	A	A	A	M	B

FONTE: Adaptado de Bolan et al. (2011). Notas: ^a Esse mecanismo se aplica principalmente à geração de metano em ambientes redutores, como plantações de arroz, áreas pantanosas e, até certo ponto, em savanas. ^b Grau de importância = A: Alto; B: Baixo; M: Médio; NA: Não aplicável.

Em relação a sorção/complexação, como qualquer outro soluto nos solos, a MOD também sofre reações. Enquanto a sorção promove a retenção nos componentes do solo, a complexação pode formar complexos metaloides tanto solúveis quanto insolúveis, afetando sua movimentação e degradação. Quando a MOD infiltra no solo, ela pode interagir com superfícies de óxidos metálicos, criando uma barreira que protege contra a ação microbiana. Entretanto, a complexação de metaloides potencialmente tóxicos pode não reduzir a biodegradabilidade da MOD, mas pode aumentar a atividade microbiana ao isolar os efeitos tóxicos da atividade

dos íons livres de metaloides (Guggenberger; Kaiser, 2003; Bolan et al., 2011; Li et al., 2022).

O destino da MOD no perfil do solo é amplamente determinado pela natureza e intensidade das interações entre minerais do solo, carbono orgânico e microrganismos. A distribuição natural entre a fase aquosa (solução do solo) e a fase sólida (matriz do solo) é controlada pelas características e composição, pela população microbiana e pelas propriedades mineralógicas e químicas do solo (Kaiser et al., 1997; Huang et al., 2005; Totsche et al., 2018).

Outro fator importante na dinâmica da MOD é a biodegradação. A MOD tem origem principalmente na decomposição da matéria orgânica do solo (MOS) acumulada por vegetação, na adição de resíduos biológicos, na liberação de exsudatos radiculares e na *lise* de microrganismos (Schmidt et al., 2011; Totsche et al., 2018). Devido ao seu duplo papel como agentes de decomposição e como um sumidouro de carbono orgânico lábil, os assimilados microbianos são uma fonte importante de MOD liberada do solo, enquanto a biomassa microbiana atua como um reservatório.

Portanto, a produção da MOD é regulada pelos mesmos fatores que controlam a atividade biológica. A taxa de decomposição é influenciada por fatores como a profundidade do solo, o uso da terra e a fertilidade do solo. Observa-se uma diminuição na decomposição à medida que a profundidade do solo aumenta, sendo essa taxa menor em solos florestais em comparação com solos agrícolas (Basiliko et al., 2007; Don; Schulze, 2008; Schmidt et al., 2011).

A taxa de biodegradação varia conforme sua origem, o que tem sido atribuído às diferenças em sua composição (Kalbitz et al., 2000). Alguns compostos hidrofóbicos presentes na MOD são menos suscetíveis à degradação microbiana em comparação aos compostos hidrofílicos (Kalbitz et al., 2003).

A biomassa microbiana atua não apenas como uma fonte de nutrientes, mas também como um agente transformador dos compostos orgânicos, influenciando a dinâmica de nutrientes e as propriedades físico-químicas do solo. No geral, apesar de a decomposição microbiana da MOS, seguida pela liberação de substâncias orgânicas e pela lixiviação de compostos solúveis de restos vegetais, ser vista como um dos principais mecanismos de liberação de MOD, a assimilação microbiana do carbono disponível na MOD acaba resultando na sua conversão final em dióxido de carbono (Pulrolnik, 2009).

A fotodegradação é outro fator importante na regulação da matéria orgânica. Esse processo transforma compostos dissolvidos de alto peso molecular em componentes de menor massa, frequentemente mais bioacessíveis, alterando assim a disponibilidade e mobilidade da matéria orgânica para organismos aquáticos. Essas reações fotoquímicas, especialmente em ambientes ricos em ferro, podem induzir mudanças na complexação de metais, como o ferro, o que modifica as propriedades de adsorção e mobilidade da matéria orgânica dissolvida (Shiller et al., 2006). Conseqüentemente, a fotodegradação promove tanto a reciclagem quanto a transformação de compostos orgânicos (Bolan et al., 2011).

Segundo Bolan (2011) a lixiviação também exerce influência sobre os mecanismos que regulam a matéria orgânica, ao facilitar o movimento de compostos orgânicos dissolvidos entre as fases sólidas e líquidas no solo, promovendo a liberação de nutrientes e contaminantes associados à matéria orgânica. Em ecossistemas florestais, a lixiviação pode representar um importante via para a mobilização de nutrientes como nitrogênio e, em menor grau, fósforo.

A conversão de florestas nativas para áreas de cultivo e pastagem reduz a MOD dos solos, principalmente devido à perda de carbono por decomposição. Solos cultivados apresentam níveis mais baixos de MOD em comparação com florestas nativas, resultado das mudanças no conteúdo de carbono e na disponibilidade de nutrientes. Em sistemas de uso do solo como florestas, o acúmulo é maior, especialmente na camada superior do solo, enquanto a atividade agrícola tende a diminuir esses níveis, principalmente na camada superficial (Sparling et al., 1994; Bolan et al., 2011; Benalcazar et al., 2022).

Xiao-gang et al. (2007) avaliaram o COT, nitrogênio total (NT), MOD e biomassa microbiana em três profundidades de solo em um local alpino no oeste da China, comparando pastagens nativas, cultivo anual de aveia e pastagens perenes. O solo sob cultivo de aveia mostrou uma redução de 26–42% nos níveis de COT e NT em diferentes profundidades, enquanto as pastagens perenes apresentaram diminuições de 10–18% apenas na camada de 0–10 cm. A MOD foi reduzida em 40% na camada de 0–10 cm e entre 11–16% abaixo de 10 cm sob cultivo de aveia, com uma redução de 16% na camada superficial sob pastagens perenes. A redução nos níveis de carbono orgânico foi atribuída a distúrbios frequentes no solo.

Traversa, D'Orazio e Senesi (2008) investigaram as propriedades da MOD em solos florestais e a influência das diferentes coberturas vegetais sobre suas

características. O estudo demonstrou que a MOD extraída da serrapilheira possui maior teor de carbono e índices de humificação do que a MOD presente nos solos subjacentes. As análises espectroscópicas indicaram que a MOD da serrapilheira é enriquecida em compostos derivados da lignina e empobrecida em componentes de fácil degradação, como carboidratos. Observou-se ainda que, com o aumento da profundidade do solo, a presença de compostos aromáticos e de baixo peso molecular diminui, o que sugere uma adsorção gradual pelos minerais do solo, protegendo-os da decomposição microbiana.

Outro fator que afeta a dinâmica da MOD é o tipo de cultivo. O estudo de Dou et al. (2008) analisou os impactos do preparo convencional e do plantio direto, além da sequência de cultivos, na distribuição da MOD, MOS e NT em um solo argiloso. Os resultados indicaram que o impacto do preparo do solo na MOD e NT foi mais perceptível na camada de 0–5 cm, enquanto os efeitos da rotação de culturas alcançaram até 55 cm de profundidade. No plantio direto, os níveis de MOD, MOS e NT foram 37%, 36% e 66% maiores, respectivamente, em comparação ao preparo convencional na camada de 0–5 cm.

Sun et al. (2012) conduziram uma pesquisa sobre os impactos do cultivo prolongado nas frações de carbono orgânico e na distribuição de metais pesados, como cobre, chumbo e zinco, em ácidos húmicos e fúlvicos de solos no nordeste da China. Os resultados indicaram que o cultivo contínuo ao longo de 200 anos resultou em uma expressiva redução no carbono orgânico do solo, alcançando uma perda de 30%. Houve uma diminuição de 38% no conteúdo de ácido húmico e uma redução menor, de 7%, no ácido fúlvico.

Mazzilli et al. (2014) exploraram os impactos dos resíduos de milho e soja na decomposição do carbono orgânico do solo e na taxa de humificação em um sistema de plantio direto. O estudo comparou a quantidade e a composição química dos resíduos vegetais desses cultivos para avaliar sua influência na ciclagem de carbono em diferentes frações do solo. Os achados indicaram que os resíduos de milho, por possuírem maior aporte de carbono e uma relação C:N mais elevada, promoveram uma taxa de decomposição e fluxos de carbono superiores aos da soja.

Zhang et al. (2022) também estudaram como diferentes tipos funcionais de culturas de cobertura, como leguminosas e gramíneas, influenciam a quantidade e a composição do carbono orgânico do solo em frações específicas, como matéria orgânica particulada (MOP) e matéria orgânica associada a minerais (MOAM). Os

resultados indicaram que as gramíneas aumentaram a presença de compostos vegetais na MOP, enquanto as leguminosas favoreceram um maior acúmulo de carbono de origem microbiana na MOAM.

Ren et al. (2024) realizaram uma meta-análise global para investigar como diferentes práticas de manejo agrícola afetam o carbono orgânico dissolvido (COD) em solos cultivados. Entre as práticas estudadas estavam o uso de adubos orgânicos, fertilizantes à base de nitrogênio, biochar, o manejo de resíduos como a palha e técnicas de conservação do solo, incluindo o plantio direto. Os achados mostraram que a aplicação de esterco e a combinação de esterco com fertilizante nitrogenado foram as práticas que mais aumentaram os níveis de COD.

Dessa forma, o tipo de cultivo e manejo do solo, afetam a quantidade e a qualidade dos resíduos que são incorporados, influenciando a decomposição microbiana e a estabilização da matéria orgânica. Concomitantemente, outro fator aliado é o uso de corretivos no solo. A aplicação de calcário, fertilizantes inorgânicos e emendas orgânicas pode afetar a MOD. Enquanto o calcário e os aditivos orgânicos frequentemente demonstraram aumentar a MOD nos solos, o efeito dos fertilizantes inorgânicos sobre a MOD pode variar de acordo com a quantidade e o tipo de fertilizante aplicado (Bolan et al., 2003).

Wang et al. (2019) destacam como diferentes práticas de fertilização afetam o teor de MOS e a acidez em solos vermelhos. Os autores mencionam que a aplicação de fertilizantes orgânicos se mostra eficaz em aumentar a MOS e retardar a acidificação do solo. Por outro lado, o uso isolado de fertilizantes químicos (NPK) levou à diminuição do pH, intensificando a acidez. A combinação de fertilizantes orgânicos com o NPK mostrou-se uma abordagem eficiente para equilibrar os benefícios de ambos: aumentar a matéria orgânica e manter a fertilidade do solo.

O mesmo é corroborado pelo estudo de Hao et al. (2008), onde analisaram os impactos do uso de fertilizantes inorgânicos e de emendas orgânicas na MOS e na biomassa microbiana em solos subtropicais de arrozais. Os resultados mostraram que a aplicação de fertilizantes inorgânicos isoladamente não teve efeito significativo sobre o conteúdo de carbono orgânico do solo (COS) e biomassa microbiana. No entanto, quando combinados com esterco ou palha, esses fertilizantes aumentaram os níveis de COS e biomassa microbiana.

Outro fator importante é o pH do solo. Neina (2019) conduziu uma revisão sobre o papel do pH do solo na nutrição das plantas e na remediação de solos. Entre

os processos discutidos, estavam a mobilidade de elementos traço, a solubilidade de matéria orgânica, a atividade enzimática do solo e a mineralização de matéria orgânica. Os resultados indicaram que o pH do solo tem uma relação bidirecional com esses processos, regulando a disponibilidade de nutrientes e afetando a eficiência de estratégias de remediação, como a biodegradação de poluentes.

Em pH baixo (condições ácidas), os elementos traço tendem a ser mais solúveis e móveis, aumentando sua biodisponibilidade, mas também o potencial de toxicidade para as plantas. Em contraste, em solos com pH alto (condições alcalinas), a solubilidade desses elementos geralmente diminui, o que pode reduzir a disponibilidade de nutrientes e afetar a atividade microbiana (Neina, 2019; Cheng et al., 2013).

Nesse sentido, a utilização intensiva do solo nas proximidades dos rios e a presença de poluentes orgânicos de diversas fontes podem ameaçar, de forma direta e indireta, a saúde dos ecossistemas aquáticos, deteriorando a qualidade da água nas bacias hidrográficas. Portanto, é necessário entender a relação entre a qualidade da água e as características fluorescentes da MOD, considerando o uso do solo nas bacias hidrográficas (Zhao et al., 2016; Pak et al., 2021 e Yang; Gao. Zhang, 2022).

2.3.2 Composição da matéria orgânica da água

O conhecimento atual sobre o ciclo da MOD baseia-se, em grande parte, em estudos realizados em ambientes aquáticos superficiais, onde predominam condições oxigenadas. Nessas condições, compostos ricos em carboxilas tendem a apresentar estabilidade ao longo do tempo. Em contraste, ambientes subterrâneos, apresentam processos de transformação de MOD diferentes, devido à ausência de oxigênio e de luz solar, fatores que afetam a degradação orgânica (Kellerman et al., 2018; Zark; Dittmar, 2018).

A MOD presente nas águas pode variar em concentração conforme influências hidrológicas, geológicas e do tipo de vegetação. Nas águas superficiais, ela auxilia na transferência de carbono e outros nutrientes, enquanto nas águas subterrâneas, ela pode resultar de processos de infiltração, envolvendo interações químicas e microbianas (Dittmar; Stubbins, 2014). Os horizontes mais superficiais do solo, ricos em matéria orgânica de origem vegetal, tendem a ter concentrações mais altas de matéria orgânica solúvel em água, enquanto os horizontes mais profundos exibem uma composição mais microbiana (Wardinski et al., 2022).

Ações humanas, como práticas agrícolas e urbanização, alteram a composição química dos recursos hídricos ao introduzir nutrientes, poluentes e modificar a química natural da água. Essas mudanças afetam as comunidades microbianas, essenciais para os processos de transformação e degradação da MOD, e impactam as condições redox, importantes para a mineralização de compostos orgânicos (McDonough et al., 2022).

Em análises de água, a MOT é comumente separada em matéria orgânica particulada (MOP) e matéria orgânica dissolvida (MOD) com base em processo de filtração, utilizando filtros de porosidade de 0,45 μm . Nesse método, a matéria que é retida pelo filtro é classificada como MOP, composta por partículas maiores, como fragmentos de plantas, microrganismos e outros detritos orgânicos. Por outro lado, a fração que passa pelo filtro de 0,45 μm é considerada MOD, que inclui compostos orgânicos menores, como ácidos húmicos e fúlvicos, açúcares e proteínas dissolvidas (McDowell, 2003; Bolan et al., 2011).

Nas águas superficiais, a MOD provém principalmente da decomposição de plantas, folhas e outros materiais vegetais, além de contribuições de atividades microbiológicas e de fontes antrópicas, como escoamento agrícola e urbano (González-Quijano et al., 2022). Já nas águas subterrâneas, a MOD é derivada da infiltração de água rica em compostos orgânicos que são lixiviados do solo, além da decomposição de raízes e da matéria orgânica presente nos horizontes mais profundos do solo, por transformações microbianas (Wang et al., 2022).

Com base em sua origem, a MOD pode ser classificada como sendo de natureza alóctone ou autóctone, cada uma com características estruturais diferentes. A MOD alóctone é geralmente hidrofóbica e resistente à biodegradação, uma vez que resulta da transferência de matéria orgânica do solo para a água por meio de processos como infiltração, escoamento ou troca entre águas superficiais e subterrâneas. Já a MOD de origem autóctone tende a ser mais hidrofílica e biodegradável, produzida por microrganismos e algas (Gondar et al., 2008; Leloup et al., 2013).

A MOD alóctone de águas superficiais é aquela proveniente de fontes externas ao corpo hídrico, sendo transportada para o ambiente aquático por meio de processos de lixiviação e escoamento. A origem autóctone é gerada internamente, sendo produzida por organismos aquáticos, como algas e plantas, através de processos de fotossíntese e decomposição. Já a matéria orgânica alóctone, por sua

vez, resulta das atividades humanas, incluindo o lançamento de esgoto, resíduos industriais e práticas agrícolas (Gimenes; Cunha-Santino; Bianchini Jr, 2010).

Nas águas subterrâneas, a MOD alóctone advém do material vegetal na superfície, transportado para aquíferos pela infiltração da água de recarga, sendo predominante em aquíferos superficiais (não confinados). Fontes autóctones são compostas pela matéria orgânica presente nos sedimentos durante a formação dos aquíferos, mais comum em aquíferos profundos e confinados. Já as fontes antropogênicas, derivadas de atividades humanas como agricultura, influenciam as concentrações de MOD e podem, além disso, alterar a qualidade da água (Chapelle, 2022).

De acordo com Chen et al. (2010) as fontes de matéria orgânica na água superficial podem incluir: (1) produção autóctone por organismos, como vegetação emergente, flutuante e submersa, e perifíton; (2) oxidação da matéria orgânica do solo; (3) precipitação; (4) intercâmbio com a água subterrânea subjacente; e (5) contribuições dos canais. Em relação aos possíveis aportes de MOD para a água subterrânea compreendem: (1) recarga a partir da água superficial; (2) liberação dos solos/sedimentos ao longo do percurso das águas percolantes em direção ao aquífero; e (3) difusão ascendente de aquíferos mais profundos (Reese; Cunningham, 2000).

A transformação da MOD em águas subterrâneas apresenta características distintas em comparação com as águas superficiais. Em aquíferos, a ausência de oxigênio e de luz solar resulta na redução de compostos oxidados e no acúmulo de substâncias fotodegradáveis e biodegradáveis, frequentemente associadas a processos microbianos. Esse contraste em relação aos sistemas superficiais, onde a fotodegradação e o oxigênio desempenham papéis centrais na decomposição da MOD, evidencia a necessidade de considerar as águas subterrâneas em modelos de ciclo de carbono. Esse tipo de MOD, ao ser transportado para ambientes superficiais, pode rapidamente contribuir com carbono lábil (McDonough et al, 2022).

Com base na cinética de biodegradação, a MOD pode ser classificada em frações lábeis e não lábeis (refratárias), de acordo com sua taxa de decomposição. A fração lábil é composta por compostos orgânicos que se degradam rapidamente devido à sua fácil assimilação por microrganismos. Esses compostos, como açúcares simples e ácidos orgânicos, são altamente reativos e fornecem uma fonte rápida de energia para a microbiota (Jiao et al., 2018; Pontiller et al., 2020; Wagner et al., 2020).

Por outro lado, a fração refratária (não lábil) é constituída por compostos mais complexos e resistentes à degradação, como ligninas e compostos húmicos. Esses materiais são decompostos em uma taxa mais lenta, permanecendo por longos períodos no solo e nos corpos d'água. Embora menos reativa, a fração refratária auxilia no armazenamento de carbono e na manutenção da qualidade da água, já que sua resistência à biodegradação contribui para a estabilidade da matéria orgânica ao longo do tempo (Yang et al., 2021).

Segundo Geller (1985) a decomposição da MOD nos sistemas aquáticos é altamente dependente da composição química dos substratos disponíveis e das características das espécies bacterianas que participam do processo. Diferentes cepas bacterianas apresentam uma capacidade seletiva, o que gera variações nas taxas de biodegradação.

Em relação a composição química da fração refratária, as substâncias orgânicas presentes no solo e em ambientes aquáticos ainda podem ser divididas em substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias húmicas resistentes à decomposição, formadas a partir da degradação de matéria orgânica, e são divididas de acordo com a solubilidade em diferentes faixas de pH, incluem ácidos húmicos (insolúveis em soluções ácidas, $\text{pH} < 2$), ácidos fúlvicos (solúveis em todas as faixas de pH) e huminas (insolúveis em qualquer pH). Já as substâncias não húmicas são facilmente degradáveis, como carboidratos, proteínas e lipídios (Senesi et al., 1996; Unsal; Ok, 2001; Jeon et al., 2022).

Em termos gerais, a MOD proveniente de fontes aquáticas exibe uma maior presença de estruturas alifáticas, enquanto a MOD de fontes terrestres ou plantas superiores apresenta estruturas mais conjugadas e uma maior aromaticidade (Maie et al., 2005). A maior parte da MOD em solos, águas superficiais e subterrâneas se origina da solubilização da matéria orgânica do solo, acumulada pela vegetação e adição de resíduos biológicos (McDowell, 2003).

Dessa forma, a matéria orgânica consiste em uma complexa diversidade de compostos com estruturas variadas, tornando sua caracterização um desafio. Sua análise não se limita a um único composto, resultando em ampla variação de propriedades e métodos de análise, cujos resultados dependem tanto da origem quanto do modo de preparo das amostras (Leithold et al., 2017). Portanto, a aplicação pretendida para os dados é fundamental na escolha do método de análise mais apropriado. A FIGURA 7 compara métodos de análise da matéria orgânica e minerais

em amostras de água, destacando a complexidade de alinhar um procedimento analítico que seja universal para as diferentes formas e caracterizações de MO, destacando o desafio da identificação de sua natureza.

FIGURA 7 - MÉTODOS DE ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA.



FONTE: Adaptado de Thomas; Theraulaz (2007).

Entre os compostos presentes, destacam-se hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, matéria orgânica biodegradável e substâncias húmicas, além de minerais que podem ser oxidáveis ou que absorvem luz UV. Os métodos de análise apresentados incluem UV-vis, que detecta substâncias húmicas e minerais que absorvem UV; COT, que mede o carbono orgânico total; DQO, que avalia compostos oxidáveis por meio da demanda química de oxigênio; e DBO, que estima a matéria orgânica biodegradável pelo consumo de oxigênio por microrganismos.

2.4 METODOLOGIAS APLICADAS PARA ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS

2.4.1 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O carbono orgânico dissolvido (COD) é uma fração de carbono presente na matéria orgânica dissolvida (MOD) em sistemas aquáticos, tanto em águas subterrâneas quanto superficiais. Esse carbono é definido como a parte da matéria orgânica que passa através de filtros com porosidade de 0,45 μm , enquanto a fração retida é denominada carbono orgânico particulado (COP). O COD é quimicamente diverso, contendo milhares de compostos orgânicos, como quinonas, fenóis, aminoácidos e açúcares. Essa complexidade dificulta a análise direta de sua composição química, razão pela qual frequentemente se utilizam métodos indiretos

para caracterizá-lo. Ele pode ser subdividido em diferentes frações, como ácidos húmicos e fúlvicos, frações hidrofílicas e hidrofóbicas, e neutras (Chapelle, 2022).

Ainda segundo Chapelle (2022), nas águas subterrâneas, o COD influencia nos processos de oxidação-redução e as interações geoquímicas. Ele também pode servir como indicador da qualidade da água, com concentrações típicas variando de 0,3 a 1 mg.L⁻¹ em condições normais, enquanto níveis mais elevados podem sugerir contaminação antropogênica ou infiltração direta de água superficial. Além disso, o COD interage dinamicamente com outras formas de carbono orgânico, como o carbono orgânico adsorvido (COA) e o particulado (COP). Sua relevância vai além da concentração, pois ele pode indicar processos ecológicos e geoquímicos, como a decomposição microbiana e a adsorção em partículas minerais, sendo também um importante componente nos estudos de interação entre águas superficiais e subterrâneas.

A origem do COD nas águas subterrâneas está associada a três fontes principais: alóctones, autóctones e antropogênicas. As fontes alóctones são provenientes de matéria orgânica na superfície terrestre, como folhas, galhos e outros detritos vegetais, que são transportados para os aquíferos por meio da infiltração da água no solo. Essa matéria orgânica sofre degradação microbiana ao longo do percurso, gerando compostos solúveis que enriquecem o COD na água subterrânea, especialmente em aquíferos rasos próximos à superfície.

As fontes autóctones, por outro lado, têm origem dentro do próprio sistema aquífero. Elas derivam do carbono orgânico que foi enterrado junto com os sedimentos durante o processo de deposição geológica. Em aquíferos confinados mais profundos, esses materiais orgânicos podem ser lentamente liberados para a água subterrânea através de processos de difusão ou reações químicas, como a produção de ácidos orgânicos mediada por microrganismos. Já as fontes antropogênicas estão relacionadas a atividades humanas que introduzem carbono orgânico na água subterrânea (Chapelle, 2022).

O método de análise para o COT baseia-se na oxidação da matéria orgânica presente na amostra, promovendo a conversão do carbono orgânico em dióxido de carbono (CO₂). O CO₂ gerado é então removido da matriz da amostra e quantificado, sendo sua concentração diretamente relacionada ao valor do carbono orgânico total (COT). A oxidação das moléculas orgânicas pode ser realizada por combustão a altas

temperaturas ou por meio de processos que utilizam agentes oxidantes em combinação com calor ou radiação ultravioleta (APHA, 2017; Visco et al., 2005).

O método de combustão é particularmente indicado para amostras contendo compostos refratários, que apresentam resistência a oxidantes, bem como para amostras com partículas em suspensão, que possuem baixa reatividade em sistemas químicos de oxidação. Além disso, esse método é adequado para amostras com altos valores de COT, uma vez que, em geral, não requer diluições prévias. Entretanto, limitações técnicas podem surgir devido ao diâmetro das partículas na amostra. Partículas de tamanho muito grande podem obstruir as seringas de injeção do equipamento, reduzindo a eficiência da quantificação (APHA, 2017; Visco et al., 2005).

Para determinar a fração orgânica do carbono total (CT), torna-se imprescindível a remoção do carbono inorgânico, composto por CO_2 dissolvido, carbonatos e bicarbonatos. Dois métodos são comumente utilizados para alcançar esse objetivo. O primeiro consiste na acidificação da amostra até um pH inferior a 2, promovendo a conversão das formas inorgânicas de carbono em CO_2 , que é então eliminado por meio de purificação. No segundo método, procede-se à oxidação do CT, seguida pela quantificação do carbono inorgânico (CI) presente. Assim, o carbono orgânico total (COT) é obtido pela diferença entre os valores medidos de CT e CI (APHA, 2017; Visco et al., 2005).

O método de combustão a altas temperaturas pode sofrer interferências causadas por gases residuais, como vapor d'água e compostos nitrogenados, que impactam a medição do CO_2 produzido. Para garantir a completa decomposição de carbonatos mais estáveis, temperaturas em torno de 950°C são necessárias. No entanto, em equipamentos que operam a temperaturas mais baixas, como 680°C , é essencial realizar a prévia remoção dos carbonatos por acidificação, a fim de evitar distorções nos resultados e assegurar a confiabilidade da análise (APHA, 2017; Visco et al., 2005).

2.4.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar, por processos químicos, a matéria orgânica e alguns compostos inorgânicos presentes em uma amostra de água. Amplamente reconhecida como um indicador fundamental da poluição orgânica, a DQO é utilizada para avaliar a qualidade de águas residuais e corpos hídricos, refletindo a carga de

matéria orgânica passível de oxidação química (APHA, 2017; Li et al., 2018; Dhanjai et al., 2018).

O método clássico para determinação da DQO baseia-se na adição de um oxidante forte, como o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), a uma amostra de água. Este processo ocorre em um ambiente ácido, obtido pela adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), e frequentemente inclui um catalisador, como sulfato de prata (Ag_2SO_4), para acelerar a oxidação de compostos orgânicos mais complexos. Durante a análise, a amostra é submetida a aquecimento em refluxo aberto ou fechado (APHA, 2017; Dhanjai et al., 2018).

No método de refluxo aberto, a amostra é aquecida em um frasco de refluxo conectado a um condensador para evitar a perda de vapores durante a reação. Esse processo ocorre a temperaturas elevadas, cerca de $150^\circ C$, por aproximadamente 2 horas, permitindo a oxidação dos compostos orgânicos na amostra. Por outro lado, no método de refluxo fechado, a amostra e os reagentes são aquecidos em um sistema selado, como tubos de ensaio ou ampolas, a fim de reduzir a exposição ao meio ambiente, minimizar o consumo de reagentes e o tempo de aquecimento (APHA, 2017; Li et al, 2018).

Após a reação, a quantidade de dicromato não consumido pode ser determinada por métodos titulométricos ou espectrofotométricos. Na titulometria, utiliza-se sulfato ferroso amoniacal (Mohr) como agente redutor, sendo o ponto de equivalência identificado com o auxílio de um indicador ferroína. Já no método espectrofotométrico, a análise baseia-se na medição direta da concentração de cromo trivalente (Cr^{3+}) formado durante o processo de oxidação. O método explora as propriedades de absorção de luz do Cr^{3+} , que possui um espectro de absorção nos comprimentos de onda de 600 nm para detectar a presença do Cr^{3+} (verde) ou 420 nm para o desaparecimento do dicromato (laranja). O método espectrofotométrico é valorizado por sua rapidez e por reduzir a subjetividade associada à identificação do ponto de equivalência no método titulométrico (APHA, 2017; Dhanjai et al., 2018).

Valores de DQO abaixo do limite de detecção do método podem ser atribuídos a diversos fatores. Primeiramente, a baixa concentração de matéria orgânica oxidável na amostra, como em águas muito puras ou de baixa carga orgânica, pode resultar em valores não detectáveis. Além disso, interferências químicas, como a presença de cloretos não adequadamente mascarados por sulfato de mercúrio, podem reduzir a eficiência do método e gerar subestimações. Outros fatores incluem a reação

incompleta de compostos orgânicos refratários ou a insuficiência de reagentes para oxidação completa. Para amostras com valores próximos ou abaixo do limite do método, recomenda-se a adoção de técnicas mais sensíveis ou a validação do método empregado, conforme descrito por Li et al. (2018), que destacam a importância de ajustar condições analíticas para matrizes específicas.

Dubber e Gray (2010) avaliaram a viabilidade da substituição da DQO pelo COT no monitoramento de estações de tratamento de águas residuais. A pesquisa destaca que o método da DQO, apesar de amplamente utilizado devido à sua rapidez, gera resíduos perigosos, como mercúrio e cromo hexavalente, tornando seu descarte um desafio ambiental. Por outro lado, o COT apresenta-se como uma alternativa mais limpa e eficiente, capaz de oferecer resultados confiáveis e precisos. Os autores mencionam que o COT pode substituir a DQO com segurança em análises rotineiras, reduzindo o impacto ambiental gerado pelos resíduos analíticos.

2.4.3 Espectroscopia de fluorescência

Em ambientes aquáticos naturais, a matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) geralmente atua como o principal absorvedor de radiação, e representa a fração de matéria orgânica dissolvida (MOD) que absorve luz. Esta consiste em um conjunto de compostos orgânicos, predominantemente de origem natural, presentes na água e suficientemente pequenos para atravessar filtros com poros de 0,45 μm (Thrane et al., 2014; Vione et al., 2021), por isso classificada como dissolvida. Ao contrário da absorção de radiação pelos cromóforos, que atua na transmissão de radiação dentro da coluna de água, a emissão de fluorescência, é o processo no qual uma luz emite em estado de excitação singleto, ou seja, ele permanece desemparelhado, mas não muda de orientação de spin. Por isso, a fluorescência demonstra-se uma técnica relevante, principalmente para a caracterização da matéria orgânica natural, usando as técnicas espectroscópicas, para reconhecimento de fluoróforos.

Os fluoróforos, exibem bandas em determinados comprimentos de onda. Proteínas e substâncias húmicas em águas naturais geram sinais de fluorescência que fornecem informações sobre a atividade biológica, transporte de matéria orgânica e fenômenos de fotodegradação (Vione et al., 2021). Além disso, as propriedades de fluorescência dos ácidos fúlvicos e ácidos húmicos de diferentes fontes variam em termos de intensidade e comprimento de onda máximo, sugerindo unidades

estruturais quimicamente distintas responsáveis pelos sinais de fluorescência (Senesi et al., 1991).

Existem diferentes tipos de espectros que são empregados para caracterizar as propriedades fluorescentes de substâncias. O espectro de excitação é obtido variando-se os comprimentos de onda de excitação enquanto a emissão é monitorada em um comprimento de onda fixo, evidenciando os comprimentos de onda que mais excitam o fluoróforo. Já o espectro de emissão é registrado mantendo-se constante o comprimento de onda de excitação, enquanto se mede a luz emitida em diferentes comprimentos de onda. Além disso, as matrizes de excitação e emissão (MEEs) combinam os dois em um formato tridimensional (Souza Sierra; Giovanela, 1996).

O princípio do método da espectroscopia de fluorescência consiste em uma molécula fluorescente (fluoróforo) exposta à radiação de uma fonte de luz em um comprimento de onda específico, onde os elétrons que compõem a molécula são excitados do estado eletrônico fundamental (S_0) para um estado excitado de maior energia (S_1 ou S_2). Esse processo de absorção de energia promove a transição dos elétrons para níveis energéticos mais elevados. Após a excitação, as moléculas tendem a relaxar para o nível vibracional mais baixo do estado excitado de menor energia (S_1) por meio de processos não radiativos, como a conversão interna ou a transferência de energia para a matriz molecular (Lakowicz, 2006; Bose; Thomas; Abraham, 2018).

Quando os elétrons retornam do estado excitado de menor energia (S_1) ao estado fundamental (S_0), a energia é liberada na forma de fótons, em um processo denominado fluorescência. A luz emitida apresenta um comprimento de onda maior (menor energia) do que a luz absorvida, devido às perdas de energia ocorridas durante os processos de relaxação não radiativa (Lakowicz, 2006).

Coble (1996) investigou as variações nas propriedades fluorescentes da matéria orgânica natural (MON) em amostras de águas doces e marinhas provenientes de diferentes locais, com características bastante distintas. Com base em suas observações, ele propôs uma classificação para as regiões de fluorescência associadas a diferentes grupos de compostos presentes na matéria orgânica aquática. As bandas incluem a B ($\lambda_{Ex}=275$ nm / $\lambda_{Em}=310$ nm), associada a compostos semelhantes à tirosina, e a T ($\lambda_{Ex}=275$ nm / $\lambda_{Em}=340$ nm), relacionada ao triptofano, ambas indicativas de proteínas. Além disso, a banda A ($\lambda_{Ex}=260$ nm / $\lambda_{Em}=380-460$ nm) e a banda C ($\lambda_{Ex}=350$ nm / $\lambda_{Em}=420-480$ nm) representam substâncias húmicas,

enquanto a banda M ($\lambda_{Ex}=312$ nm / $\lambda_{Em}=380-420$ nm) está ligada a substâncias húmicas de origem marinha.

Posteriormente, Carstea (2012) refinou a nomenclatura e as regiões de fluorescência inicialmente propostas por Coble (1996), especificando as bandas relacionadas à matéria orgânica e a subdivisão da banda T, criando as subcategorias T1 e T2, conforme ilustrado na FIGURA 8 e descrito na TABELA 1.

As MEEs podem ser impactadas por perturbações causadas pelo espalhamento da luz, que ocorre de duas formas distintas: Rayleigh e Raman. O espalhamento Rayleigh é um tipo de difusão elástica, onde o comprimento de onda da luz emitida é idêntico ao da luz excitada, já que não há perda de energia durante o processo. Por outro lado, o espalhamento Raman é um fenômeno inelástico, em que a energia da luz emitida é reduzida, resultando em comprimentos de onda maiores que os da excitação. Esse tipo de espalhamento está relacionado às interações da luz com vibrações moleculares específicas do meio (Souza Sierra; Giovanela, 1996; Carstea, 2012).

A fluorescência também pode ser influenciada pelo chamado efeito de filtro interno. Normalmente, à medida que a concentração de um fluoróforo aumenta, a intensidade de fluorescência emitida também se eleva. Contudo, em concentrações muito elevadas, podem ocorrer reduções ou distorções na fluorescência emitida pelo composto. Isso é explicado por dois mecanismos principais: o efeito de filtro interno primário, que ocorre quando a energia de excitação é absorvida pelas moléculas do composto, resultando na atenuação do feixe de luz antes que ele alcance a região onde a fluorescência é medida; e o efeito de filtro interno secundário, que acontece quando a energia emitida pelas moléculas excitadas é reabsorvida por outras moléculas (Christensen, 2005; Carstea, 2012).

Outro índice amplamente utilizado é o índice biológico (BIX), que é calculado pela razão das emissões em 380 nm e 430 nm, com faixa de excitação em 310 nm. Segundo Huguet et al., (2009), valores entre 0,6 e 0,8 indicam uma baixa a intermediária contribuição autóctone. Valores de 0,8 a 1,0 estão associados a uma forte influência autóctone, enquanto valores superiores a 1,0 indicam matéria orgânica de origem bacteriana aquática.

A espectroscopia de fluorescência tem sido amplamente aplicada na análise de amostras ambientais, particularmente na detecção e caracterização de compostos orgânicos dissolvidos em sistemas aquáticos, se destacando pela sua capacidade de

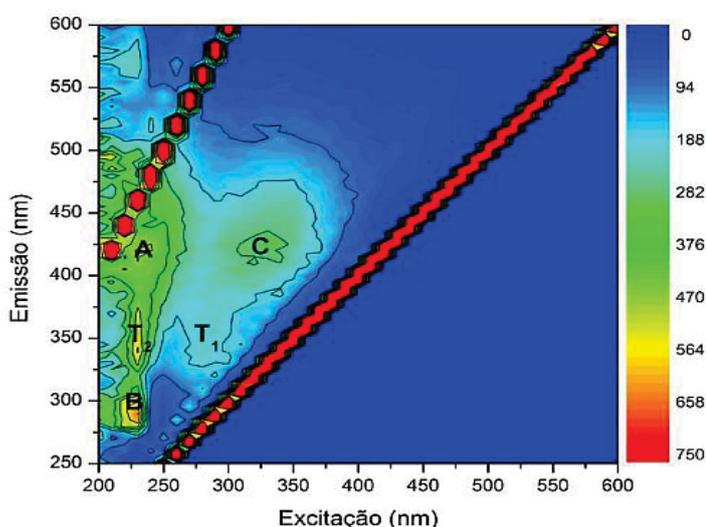
traçar assinaturas espectrais específicas, permitindo uma identificação detalhada da composição química da MOD (Lakowicz, 2006).

TABELA 1 - BANDAS OBSERVADAS NA ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA.

Bandas	λ Excitação (nm)	λ Emissão (nm)	Compostos Semelhantes
A	230	400-500	Substâncias Húmicas
B	230-275	310	Tirosina
C	300-350	400-500	Substâncias Húmicas
T1	290	350	Triptofano
T2	230	350	Triptofano

FONTE: Adaptado de Carstea (2012). Nota: λ = Comprimento de onda.

FIGURA 8 – MATRIZES DE EMISSÃO-EXCITAÇÃO (MEES) E LOCALIZAÇÃO DAS BANDAS DE FLUORESCÊNCIA.



FONTE: Leithold (2017).

A principal vantagem da técnica reside em sua alta sensibilidade, que possibilita a detecção de analitos em concentrações extremamente baixas, importante para estudos que demandam a identificação de compostos em níveis traço, permitindo uma discriminação entre diferentes Classes de matéria orgânica. Além disso, a técnica se adapta bem a matrizes complexas, como águas naturais e efluentes (Lakowicz, 2006).

Os índices espectroscópicos, calculados a partir de comprimentos de onda específicos de excitação e emissão, são utilizados para caracterizar a origem e a composição da matéria orgânica dissolvida em ambientes aquáticos. Um dos índices bastante reconhecidos pela comunidade científica é o índice de fluorescência (FR), calculado pela razão das emissões no comprimento de 450 nm e 500 nm, com faixa

de excitação em 370 nm. Valores superiores a 1,8 indicam matéria orgânica de origem autóctone, enquanto valores inferiores a 1,5 são associados a fontes alóctones (Westerhoff; Anning, 2000).

Já o índice de humificação (HIX) é obtido pela razão entre as emissões na faixa de 435-480 nm e 300-345 nm, com excitação em 254 nm. Valores acima de 16 indicam uma forte característica pedogênica, entre 6 e 10 apontam para característica húmica, e valores entre 4 e 6 sugerem uma fraca característica húmica. Valores inferiores a 4, por outro lado, estão relacionados à matéria orgânica autóctone (Huguet et al., 2009).

Na literatura são encontrados exemplos de estudos voltados à espectroscopia de fluorescência e seus indicadores em águas superficiais (Coble, 1996; Azevedo et al., 2008; Carstea, 2012; Knapik; Fernandes; Azevedo, 2014a; Knapik et al., 2014b; Knapik et al., 2015; Leithold et al., 2017; Knapik et al., 2019; Kozak et al., 2021; Santos et al., 2021; Vione; Minero; Carena, 2021; Leithold et al., 2023). Assim, são encontrados estudos em águas subterrâneas, embora a aplicação dessas abordagens seja mais reduzida, em comparação aos ambientes superficiais (Liu et al., 2021; He et al., 2021; Huo; Gao, 2024; Ding et al., 2024; Ding et al., 2025). A complexidade das amostras de água subterrânea representa desafios para a aplicação de técnicas espectroscópicas. Isso se deve, em grande parte, às baixas concentrações de substâncias orgânicas nessas regiões, o que torna a detecção mais complexa.

Carstea et al. (2020) mencionam a fluorescência como uma ferramenta aplicável para monitorar a qualidade de águas com baixas concentrações de MO. Segundo os autores, a fluorescência da MOD pode identificar compostos como substâncias húmicas (pico C) e compostos microbianos, como o triptofano (pico T), diferenciando fontes naturais e antropogênicas de contaminação. Os autores também ressaltam o uso da fluorescência para determinar possível risco sanitário, especialmente em locais próximos a fossas. Sendo necessário a integração de sensores de fluorescência em medições de alta frequência e sua combinação com ferramentas, como medidores de condutividade elétrica, para aprimorar a precisão na detecção de contaminações e na caracterização de aquíferos.

No mesmo segmento, diversos estudos (Baker et al., 2015; Sorensen et al., 2015a; Sorensen et al., 2015b; Sorensen et al., 2016; Sorensen et al., 2018a; Sorensen et al., 2018b; Nowicki et al., 2019) investigaram a possibilidade de utilizar a fluorescência do pico T como indicador em tempo real de contaminação fecal. Os

resultados indicaram que o pico T é um dos melhores preditores para identificar a presença ou ausência de coliformes termotolerantes, bem como sua quantidade (Sorensen et al., 2015a). Além disso, a fluorescência do pico T mostrou-se mais resistente e móvel em águas subterrâneas do que os próprios coliformes termotolerantes (Sorensen et al., 2015b), sendo capaz de identificar também os subprodutos de sua degradação.

O aumento da fluorescência do pico T foi observado em fontes de água poluídas por marcadores de DNA bacteriano. No entanto, Baker et al. (2015) destacaram que a correlação entre a fluorescência do pico T e *E.coli* enfraquece em ambientes complexos, onde múltiplas fontes de poluição e uma diversidade de fluoróforos interferem na detecção de contaminação microbiana.

A baixa concentração de MOD nas águas subterrâneas, em comparação com outros sistemas aquáticos, exige equipamentos de alta sensibilidade e técnicas refinadas para captar os sinais de fluorescência de forma confiável. Além disso, a interferência de fatores como turbidez, pH e temperatura, embora geralmente estáveis nos aquíferos, pode comprometer a precisão das medições.

2.4.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Em relação a técnica de espectroscopia da região do Ultravioleta Visível (UV-Vis), comumente, é utilizada para quantificar a quantidade de luz absorvida por uma amostra quando é irradiada com energia no comprimento de onda de 180 a 780nm (Skoog et al., 2006). A absorvância da amostra está diretamente relacionada à absorvidade molar, uma característica única que depende da concentração do composto e do caminho óptico percorrido pela luz. A forma do espectro de absorção é distintiva do tipo e concentração dos compostos presentes na amostra, permitindo sua aplicação tanto para caracterização quantitativa quanto qualitativa de amostras (Pavia et al., 2012; Rostan; Cellot, 1995).

Dessa forma, a aplicabilidade da espectroscopia na região do ultravioleta-visível segue o princípio de Beer-Lambert, que estabelece uma relação linear entre a absorção de luz por uma substância em solução e sua concentração. Este princípio é descrito pela EQUAÇÃO 1:

$$A = \epsilon cd \quad (1)$$

Onde:

A: representa a absorvância,

ϵ : é o coeficiente de extinção molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

c: é a concentração da solução ($mol \cdot L^{-1}$)

d: é o comprimento do caminho óptico da cubeta (cm).

Na região do ultravioleta (200-400 nm), o princípio de Beer-Lambert é aplicado para investigar moléculas que apresentam transições eletrônicas comuns em compostos contendo duplas ligações conjugadas ou grupos funcionais heteroatômicos, como cetonas e aromáticos. Já na região visível (400-700 nm), a espectroscopia é empregada para caracterizar compostos coloridos, frequentemente associados a sistemas conjugados extensos ou complexos de metais de transição. Contudo, apesar de amplamente utilizado, o método apresenta limitações, como desvios da linearidade em altas concentrações, que podem ser atribuídos à formação de agregados moleculares, saturação óptica ou interações intermoleculares (Skoog et al., 2006; Lakowicz, 2006; Vogt; Wondergem; Weckhuysen, 2023).

Os registros dos primeiros estudos acerca da utilização da espectroscopia de UV-Vis em água foram idealizados por Armstrong e Boalch (1961), onde trabalharam com dois tipos de amostras: o primeiro consistia em água sintética contendo concentrações de sais inorgânicos semelhantes às da água do mar, enquanto o segundo incluía amostras de águas marinhas coletadas em áreas costeiras. Para ambos os grupos, foram realizadas análises espectrais na região do UV-Vis. Os resultados mostraram que os espectros das amostras apresentaram maior absorvância em comprimentos de onda abaixo de 230 nm. Além disso, as amostras de águas marinhas exibiram valores de absorção aproximadamente duas vezes maiores que as amostras sintéticas com a mesma concentração de sais, o que foi atribuído à presença de matéria orgânica proveniente das áreas costeiras.

Segundo Santos et al. (2021b), as pesquisas das décadas de 1960 e 1970 focaram na identificação de regiões espectrais com maior absorção para compostos orgânicos, análise da influência de sais dissolvidos e quantificação da matéria orgânica dissolvida por meio de curvas analíticas. Apesar da ausência de padrões consistentes para o número de amostras e metodologias, os estudos avançaram na caracterização da matéria orgânica. Já na década de 1980, consolidou-se a utilização de comprimentos de onda fixos, como 250 e 254 nm, para avaliação de matéria orgânica. Nesse período, a análise de carbono orgânico dissolvido (COD) começou a substituir medições mais genéricas de matéria orgânica dissolvida, com estudos

mostrando correlações entre leituras espectroscópicas e valores de COD obtidos por métodos colorimétricos (Santos et al., 2021b).

Na década de 1990, os avanços na calibração multivariada, especialmente com métodos como os mínimos quadrados parciais (PLS), possibilitaram previsões mais precisas de parâmetros como nitrato e COD. Nos anos 2000, a integração de UV-Vis com sistemas automatizados e submersíveis permitiu o monitoramento em tempo real, com modelos mais robustos aplicados a águas naturais e residuárias. Com o passar do tempo, as inovações tecnológicas reduziram custos e aumentaram a eficiência das análises, consolidando a espectrofotometria UV-Vis como uma ferramenta versátil para a avaliação de diversos parâmetros de qualidade da água (Santos et al., 2022).

De forma complementar, alguns indicadores de absorbância foram sendo adaptados ao longo do tempo para caracterizar a MOD em sistemas hídricos. Esses índices espectroscópicos, evoluíram para permitir a diferenciação entre fontes autóctones e alóctones de matéria orgânica, bem como para avaliar características como peso molecular, aromaticidade e grau de humificação.

Um dos índices amplamente utilizados é o A_{285}/COD , que relaciona a absorbância no comprimento de 285 nm com a concentração de COD. Segundo Rostan e Cellot (1995), valores próximos a 20 L.g^{-1} indicam a presença de compostos pedogênicos refratários, como ácidos fúlvicos, geralmente associados a fontes alóctones. Por outro lado, valores em torno de 10 L.g^{-1} sugerem a predominância de compostos aquagênicos, como os alifáticos, de origem autóctone.

Outro índice relevante é o SUVA (Absorbância Ultravioleta Específica), que normaliza a absorbância em 254 nm pela concentração de COD. Segundo Westerhoff e Anning (2000) valores próximos a $4,4 \text{ L (mg m)}^{-1}$ estão relacionados a compostos aquagênicos alifáticos de origem alóctone, enquanto valores em torno de $1,2 \text{ L (mg m)}^{-1}$ indicam matéria orgânica autóctone.

Além disso, a razão A_{250}/A_{365} , que compara a absorbância em 250 nm e 365 nm, foi correlacionada negativamente ao peso molecular e à aromaticidade da matéria orgânica, conforme Peuravuori e Pihlaja (1997). De forma semelhante, a razão A_{300}/A_{400} , baseada na absorbância em 300 nm e 400 nm, foi associada inversamente ao grau de humificação da MOD, segundo Claret et al. (2003).

2.5 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO: BASE DE ESTUDO

Com o intuito de identificar os estudos mais relevantes relacionados à aplicação de abordagens físico-químicas na avaliação da qualidade da água, incluindo análises cromatográficas, iônicas e de matéria orgânica, com vistas a evidenciar a possível conectividade entre águas superficiais e subterrâneas, foi conduzida uma revisão sistemática da literatura nas bases de dados Web of Science e Scopus. A busca foi orientada por termos-chave como “*interaction*”, “*integration*”, “*groundwater*”, “*surface water*”, “*hydrochemistry*”, “*land use*”, “*chromatography*” e “*dissolved organic matter*”, com o propósito de selecionar trabalhos que abordassem a interação entre esses compartimentos hídricos sob distintas perspectivas analíticas e ambientais.

Após a filtragem inicial, foram selecionados 60 estudos que atendiam a três ou mais das palavras-chave estabelecidas. Contudo, nenhum dos trabalhos analisados contemplava de forma integrada o uso da cromatografia iônica associada à espectroscopia de fluorescência e UV-Vis na caracterização da matéria orgânica, com o propósito de investigar a conectividade entre águas superficiais e subterrâneas. A partir dos estudos selecionados, elaborou-se uma tabela sintetizando as principais informações de cada artigo, organizadas conforme categorias temáticas.

Os artigos selecionados na revisão sistemática constituíram importante subsídio teórico e metodológico para a elaboração da presente pesquisa. As abordagens, resultados e lacunas identificadas nos estudos analisados forneceram base para a definição do escopo investigativo, a escolha das técnicas analíticas empregadas e a construção da hipótese central.

O APÊNDICE 1 apresenta o compilado dos 60 principais artigos selecionados para a presente pesquisa, reunindo informações gerais dos trabalhos, como título, autores, ano de publicação, tipo de documento, localização geográfica. Além disso, são registradas informações relativas à caracterização hidroquímica, uso e ocupação do solo, aspectos geológicos, gestão integrada, modelagem e análise da matéria orgânica. Destacam-se ainda os principais parâmetros físico-químicos abordados e as técnicas analíticas empregadas, com ênfase para a cromatografia iônica e as espectroscopias de fluorescência e ultravioleta-visível (UV-Vis). É possível observar que diversos campos da tabela estão sinalizados com “X”, o que indica a ausência de determinadas informações nos estudos ou a inexistência de uma abordagem integrada entre os diferentes temas.

Dessa forma, a análise do APÊNDICE 1 reforça a justificativa da presente pesquisa ao evidenciar que não se encontram, na literatura revisada, estudos que integrem de forma simultânea a cromatografia iônica e as espectroscopias de fluorescência e UV-Vis para a caracterização da matéria orgânica, com o objetivo de avaliar a conectividade entre águas subterrâneas e superficiais. Embora essas abordagens sejam frequentemente utilizadas de forma isolada ou em pares, a ausência de uma articulação metodológica que reúna tais técnicas evidencia a originalidade da proposta deste trabalho, que busca ampliar a compreensão dos processos de interação entre compartimentos hídricos por meio de uma análise integrada da qualidade da água.

2.6 SÍNTESE DO CAPÍTULO

O Capítulo 2 discorre sobre a interação entre águas superficiais e subterrâneas, contextualizando-a no âmbito do ciclo hidrológico e aprofundando-se nos fatores que influenciam sua dinâmica. Inicialmente, apresenta-se uma classificação dos aquíferos, com ênfase nos mecanismos de interação entre esses sistemas e nos processos construtivos de poços, destacando sua relevância para a exploração sustentável e a gestão eficiente dos recursos hídricos.

Segue-se uma análise das alterações na cobertura do solo e seus impactos sobre as zonas de recarga, descarga e fluxo de água, ressaltando como atividades antrópicas podem modificar significativamente a disponibilidade e a qualidade das águas subterrâneas. A relação entre o solo e a matéria orgânica dissolvida na água é abordada de forma detalhada, com foco nos mecanismos que regulam a dinâmica da matéria orgânica no solo e sua influência na composição química das águas.

Por fim, o capítulo explora as técnicas empregadas na análise da matéria orgânica em águas, abrangendo a quantificação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), a Demanda Química de Oxigênio (DQO), a Espectroscopia de Fluorescência e a Espectroscopia de UV-Vis.

3 ÁREA DE ESTUDO

“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta.”

Carl Sagan

A região Oeste do estado do Paraná, embora apresente características propícias ao desenvolvimento agropecuário e tenha a agricultura como principal forma de uso do solo, enfrenta desafios relacionados à degradação dos solos e à gestão dos recursos hídricos (Curcio; Bonnet, 2018). A adoção de práticas inadequadas de manejo e a exploração intensiva do solo têm ocasionado impactos ambientais e econômicos de grande relevância, sendo a compactação do solo em áreas agrícolas um dos principais fatores que comprometem a sustentabilidade dessas atividades (Curcio; Bonnet, 2018; Oliveira, 2019).

Segundo Rocha et al. (2018), a expansão agrícola no oeste do Paraná teve início na década de 1940, período marcado pela ampla remoção de áreas de floresta, impulsionada pela atuação de companhias madeireiras que foram fundamentais para viabilizar a colonização e a ocupação territorial da região. Inicialmente voltadas para a subsistência das famílias, essas atividades evoluíram para um modelo agrícola de monocultura, em função das condições climáticas favoráveis e da elevada fertilidade do solo, com predominância do cultivo de soja. Esse processo se consolidou no final da década de 1970, período marcado pela modernização da agricultura, resultando na geração de excedentes comerciais e na predominância das atividades agrárias como principal economia da região.

Foi só na década de 1980 que a modernização agrícola, focada na produção de bens primários, e a formação do lago de Itaipu impulsionaram a expansão urbana, acompanhada pela fragmentação municipal e pelo fortalecimento do setor agroindustrial nas décadas seguintes. Esse avanço foi viabilizado por investimentos crescentes no setor secundário, especialmente por meio de cooperativas regionais (Priori et al., 2012; Bade, Rocha, 2018).

Contudo, apesar dos avanços no setor agrícola, alguns efeitos foram desencadeados nos solos da região, danos relacionados, principalmente, à compactação do solo. Segundo Gonzaga e Dias (2013) o manejo inadequado, frequentemente realizado de forma incompleta, é caracterizado por práticas como o plantio no sentido da inclinação do terreno, a ausência de cobertura vegetal que

aumente a rugosidade da superfície, além do uso de terraços descontínuos e mal planejados, cuja capacidade de retenção é rapidamente atingida. Esses aspectos, somados à compactação do solo, intensificaram os problemas na região.

De acordo com Oliveira (2019), os processos erosivos na região foram intensificados devido a práticas inadequadas de manejo e conservação do solo. A elevada compactação dos horizontes superiores nos perfis analisados contribuiu para o aumento do escoamento superficial, diminuindo a infiltração de água no solo e exacerbando a perda de sedimentos. Além disso, segundo a autora, a ausência de cobertura vegetal, a má organização das curvas de nível e a presença de estradas localizadas em divisores de água foram apontadas como fatores que amplificaram os processos de erosão.

Segundo Dias Zanella et al. (2023), a remoção da vegetação natural, comum nessas atividades, expõe o solo à ação direta da chuva, aumentando o escoamento superficial e reduzindo sua capacidade de infiltração. Além disso, a perda da camada superficial do solo compromete sua fertilidade e sua capacidade de regeneração. Sedimentos transportados frequentemente contêm contaminantes, que agravam a poluição dos recursos hídricos.

Diante desses desafios, medidas conservacionistas têm sido amplamente recomendadas como estratégias de mitigação. O plantio direto, o uso de terraços agrícolas e a rotação de culturas são práticas que podem reduzir as perdas de solo e nutrientes, além de promover maior resiliência dos sistemas agrícolas frente às mudanças climáticas. Essas técnicas, quando aplicadas de forma consistente, contribuem para a conservação do solo e a sustentabilidade da produção agrícola (Tiecher, 2016).

Nesse sentido, torna-se imperativo reconhecer a disponibilidade hídrica, considerando de forma integrada a oferta e a demanda por água, bem como os diferentes usos. A adoção de medidas que priorizem a gestão sustentável da água é essencial para assegurar que o potencial hídrico da região possa cumprir seu papel de forma estratégica. Isso inclui a conservação das fontes naturais, o controle de atividades que comprometem a qualidade da água e a promoção de um equilíbrio entre a disponibilidade e o uso racional.

3.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área estudada abrange uma bacia hidrográfica de primeira ordem com uma extensão de aproximadamente 94km². Situada em Toledo, na região oeste do Estado do Paraná, Brasil, a bacia, denominada Bacia do Rio Lopei, está inserida na Bacia Hidrográfica do Paraná 3 (BP3). Sua área de contribuição está compreendida entre as latitudes entre 24.75°S e 24.85°S, e longitudes entre 53.55° e 53.70°W.

A Bacia Hidrográfica do Paraná 3 (BP3) abrange uma área de cerca de 8.000 km², delimitada pelas latitudes 24.02°S e 25.42°S, e longitudes 53.43°W e 54.62°W. Compreende um conjunto de bacias com direcionamento de drenagem de leste a oeste, tributárias do Rio Paraná, que deságuam diretamente no Reservatório do Lago de Itaipu. Ainda, é subdividida em 12 sub-bacias, abrangendo os cursos principais dos rios Taturi, Chororó, Guaçu, Marreco, São Francisco Verdadeiro, Santa Quitéria, São Francisco Falso Braço Norte, São Francisco Falso Braço Sul, São Vicente, Ocoí, Pinto e Passo-Cuê, conforme FIGURA 9.

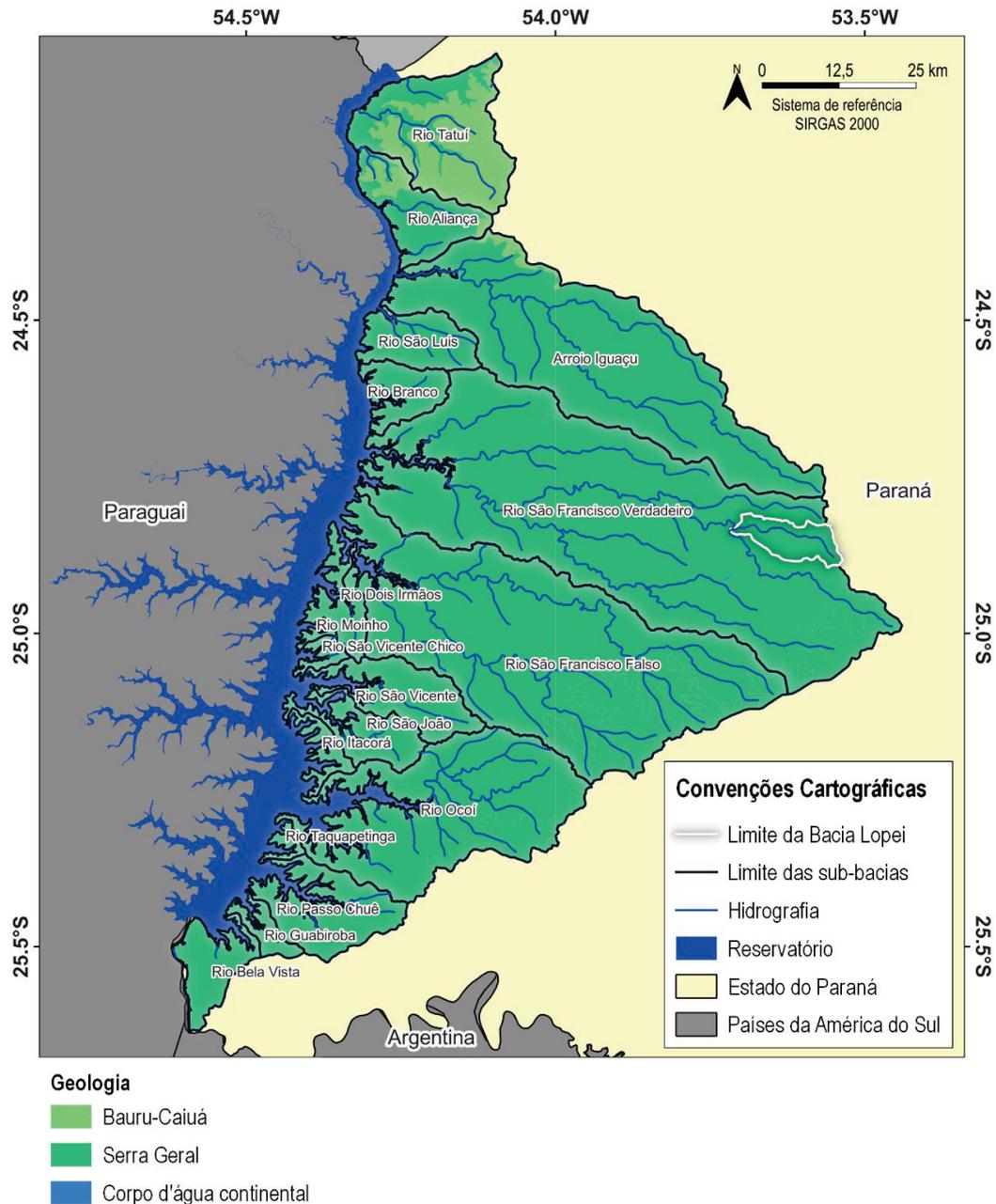
Sob a perspectiva geomorfológica, a região de estudo está inserida na sub-unidade morfoescultural do Terceiro Planalto, conhecida como Planalto de Cascavel, caracterizado por um relevo predominantemente plano, densidade de drenagem baixa, resultando em canais com maior caudal e sinuosidade (Fernandez et al., 2011). Do ponto de vista geológico, a Bacia do Rio Lopei encontra-se inserida no interior da Bacia Sedimentar do Paraná, onde o substrato é constituído predominantemente por rochas basálticas da Formação Serra Geral (SASG), constituídas pelos derrames vulcânicos da era mesozoica e do período Cretáceo (Rocha; Nóbrega; Cunha, 2018).

A recarga principal do SASG ocorre através da precipitação pluvial, principalmente em áreas com manto de alteração bem desenvolvido, relevo plano ou pouco acidentado e considerável cobertura vegetal (Rocha, 2014), ocupando aproximadamente 109.000 km² do território do estado do Paraná (Borges et al., 2017). Além disso, o SASG é responsável por cerca de 57% do volume total de águas subterrâneas fornecido pela Sanepar, no estado do Paraná, e cerca de 56% dos municípios do estado utilizam exclusivamente águas subterrâneas para abastecimento, enquanto outros 22% operam sistemas mistos (Borges et al., 2017).

Em relação ao clima, segundo a classificação de Köppen (1990), a região é caracterizada pelo clima Cfa, conhecido como Subtropical Úmido. Este clima é caracterizado como mesotérmico, destacando-se pela presença marcante de verões

quentes e elevados índices pluviométricos durante essa estação, devido à influência sazonal dos sistemas de alta e baixa pressão (Borsato; Mendonça, 2013).

FIGURA 9 - CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E LOCALIZAÇÃO DA BP3.



FONTE: A autora (2025).

A média anual de precipitação pluviométrica da área de estudo varia de 1800 a 2000mm, sendo que no verão essa média situa-se entre 500 e 600mm, enquanto no inverno varia entre 300 e 400mm. A temperatura média anual oscila entre 19 a

20°C, com valores mais elevados durante o verão, entre 23 a 24°C, e mais baixos no inverno, variando de 16 a 17°C (Nitsche et al. 2019).

Quanto à temperatura, as médias anuais mais elevadas (22.1°C a 23°C) estão associadas às áreas mais baixas, situadas a jusante da serrinha de São Francisco, com altitudes inferiores a 350 m. Em contrapartida, as temperaturas variam entre 21.1°C e 22°C nas áreas intermediárias das bacias, com altitudes entre 350 e 500m, enquanto altitudes superiores a 600m apresentam médias anuais entre 19.1 °C e 21 °C (Nitsche et al., 2019).

3.2 CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA

Os solos são um dos recursos naturais mais valiosos do planeta Terra, e compreender suas características e propriedades é importante para o seu uso sustentável. Nesse sentido, a compreensão das complexas interações entre solo e água na escala de uma bacia hidrográfica depende das características do solo que controlam a dinâmica dos fluxos hídricos e seu comportamento hidráulico (Leonardo, 2020).

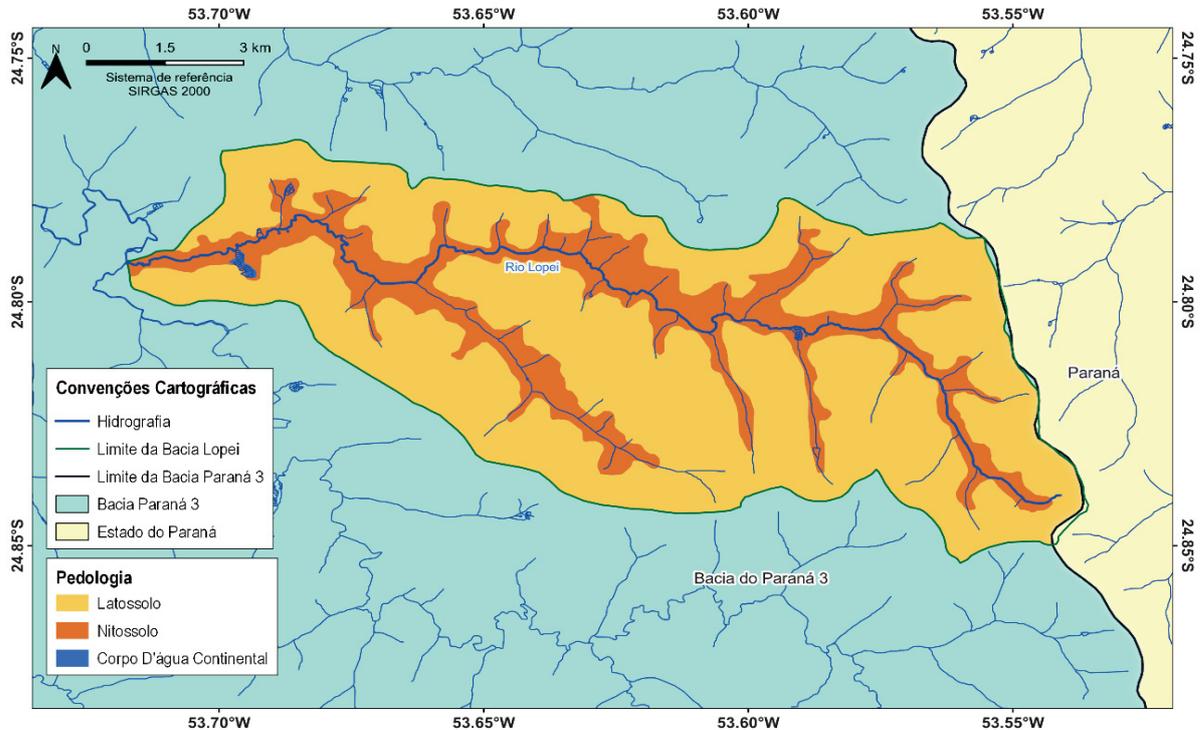
Os processos de caracterização pedológica, uso e ocupação do solo em determinada região se torna importante nas dinâmicas hídricas, principalmente nos processos de recarga e descarga de água. Segundo Van Tol (2016), as águas superficiais ao interagir com o solo, podem se infiltrar e seguir fluxos laterais ou recarregar os aquíferos. Nesse caso, o solo controla a geração de escoamento superficial e o volume de água que atinge os cursos d'água e a quantidade de água que atinge a zona saturada e contribui com a recarga de aquíferos. Assim, fatores como a heterogeneidade do solo e a cobertura vegetal determinam a movimentação da água sobre a superfície ou sua infiltração (Van Tol; Lorentz, 2018).

Além da heterogeneidade do solo e a distribuição espacial das diferentes camadas de solo que determinam a capacidade de armazenamento de água, a taxa de infiltração e a velocidade de percolação, outros fatores como textura, estrutura e condutividade hidráulica, influenciam a forma como a água se infiltra e se move através do solo (Gutierrez-Jurado et al., 2021; Lu et al., 2023; Berdouki et al., 2024).

A Bacia do Rio Lopei possui uma pedologia composta predominantemente por Latossolos e Nitossolos, conforme ilustrado na FIGURA 10. Observa-se que os Nitossolos acompanham os cursos hídricos, o que pode ser explicado pelo fato de esse tipo de solo se formar em áreas de maior declive. A erosão leve e contínua

nessas regiões inclinadas remove as camadas superficiais, expondo materiais mais férteis e estruturalmente estáveis (Ribeiro et al., 2024).

FIGURA 10- CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA DA BACIA DO LOPEI.



FONTE: A autora (2025).

Os Latossolos apresentam um avançado grau de intemperismo, caracterizando-se como muito evoluídos, bem drenados e geralmente muito profundos, são fortemente ácidos e possuem baixa saturação por bases. Estes solos são típicos de regiões equatoriais e tropicais, embora também possam ser encontrados em zonas subtropicais, como no caso da Bacia do Rio Lopei. Distribuem-se principalmente em extensas e antigas superfícies de erosão, pedimentos ou terraços fluviais antigos, geralmente em terrenos planos ou levemente ondulados (Santos, 2018).

Além disso, os Latossolos distinguem-se por suas cores vermelhas intensas, resultantes dos elevados teores de óxidos de ferro e da sua natureza, presentes no material de origem em ambientes bem drenados. Apresentam uniformidade de cor, textura e estrutura ao longo do perfil do solo. Sua profundidade e porosidade favorecem o desenvolvimento radicular em profundidade, especialmente se forem eutróficos (de alta fertilidade). No entanto, esses solos possuem baixa capacidade de retenção de água disponível para as plantas e são suscetíveis à compactação. São

formados principalmente a partir do intemperismo de rochas básicas, por isso, ricos em bases (cálcio, magnésio e potássio) (Santos, 2021).

Já os Nitossolos, são característicos de regiões tropicais e subtropicais, apresentam textura predominantemente argilosa ou muito argilosa, com pouca variação no teor de argila ao longo do perfil. A estrutura é bem desenvolvida, exibindo blocos ou prismas, características que favorecem sua estabilidade. São solos geralmente profundos, com coloração variando entre tons de vermelho a bruno, apresentando pouca diferenciação de cores entre os horizontes, o que reflete a ausência de policromia típica. São bem drenados, moderadamente ácidos, e sua fertilidade natural pode variar dependendo da composição mineralógica e das condições ambientais locais (Santos, 2018).

Devido aos altos teores de argila, esses solos apresentam um comportamento específico em períodos de seca. A contração do material argiloso pode levar à formação de fendas verticais, que influenciam a dinâmica hídrica e a aeração do solo. Esse processo, no entanto, também pode facilitar a infiltração de água e a redistribuição de nutrientes em condições de umidade. Apesar disso, seu manejo exige atenção especial para evitar problemas como compactação e erosão. Práticas de conservação do solo, como o plantio direto e a rotação de culturas, são recomendadas para preservar sua qualidade e funcionalidade a longo prazo (Santos, 2018).

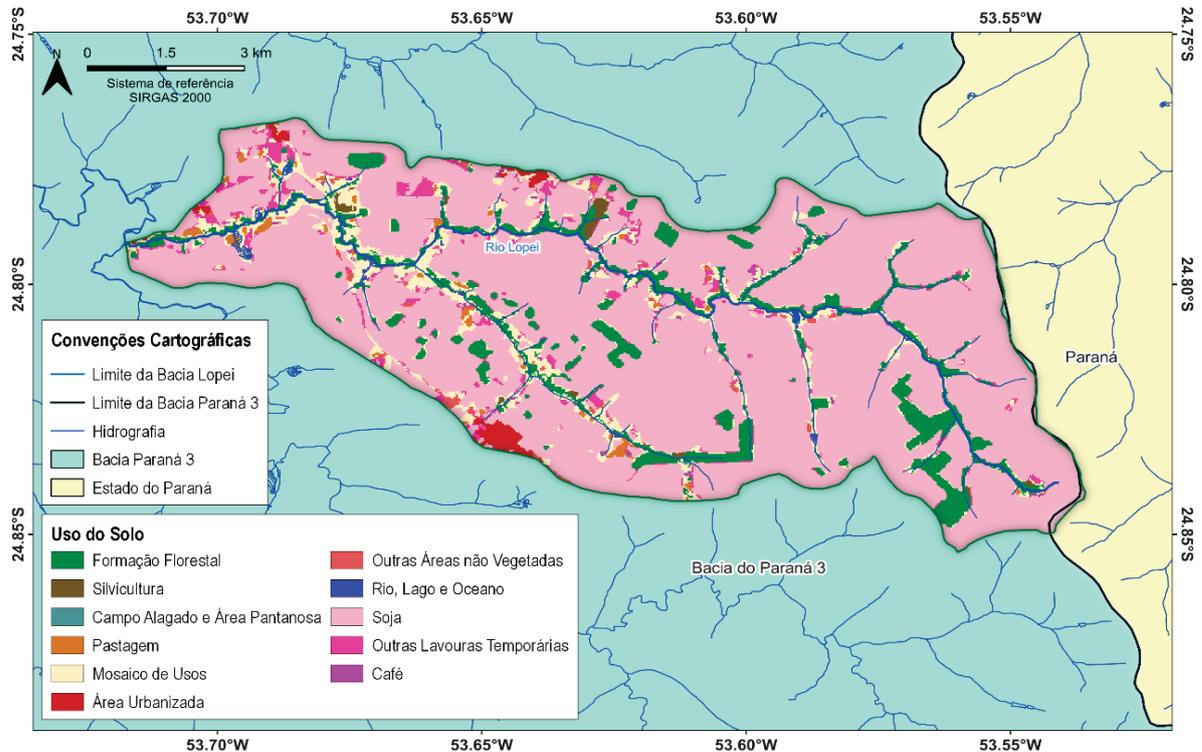
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

Na Bacia do Rio Lopei, a cobertura do solo é predominantemente agrícola. A distribuição dessas áreas agrícolas está fortemente associada a setores do relevo com menor dissecação e solos mais profundos, concentrados nas porções superior e inferior da bacia, conforme ilustrado na FIGURA 11.

A cobertura do solo na Bacia do Rio Lopei abrange uma área total de 93,05 km² e é amplamente dominada por atividades agrícolas, com destaque para o cultivo da soja, que ocupa aproximadamente 71,14 km², representando a maior parcela da área da bacia. Outras lavouras temporárias, que englobam diferentes cultivos de ciclo curto, abrangem 2,71 km², enquanto a cafeicultura, presente de forma pontual, estende-se por 0,22 km². A silvicultura representa uma área de 0,35 km², e as

pastagens totalizam cerca de 0,75 km², demonstrando a diversidade de atividades produtivas, ainda que em proporções bastante inferiores ao domínio da soja.

FIGURA 11 - USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA BACIA DO RIO LOPEI.



FONTE: A autora (2025).

As formações naturais estão representadas por 8,90 km² de vegetação nativa classificada como formação florestal, distribuída de forma fragmentada, sobretudo ao longo da rede hidrográfica, indicando a presença de remanescentes de mata ciliar. Adicionalmente, há 0,03 km² de campos alagados ou zonas pantanosas, que, embora pouco expressivos em extensão, podem exercer papel importante na regulação hidrológica local.

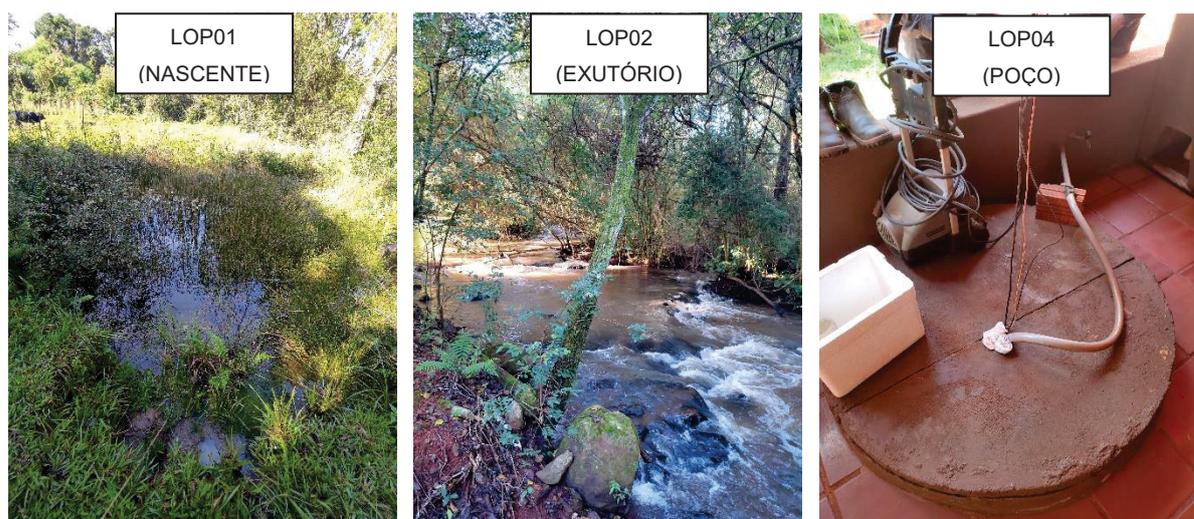
O mosaico de usos do solo, que representa 7,47 km², compreende áreas de sobreposição ou alternância de diferentes atividades em uma mesma unidade espacial, se mostrando uma paisagem heterogênea e marcada por dinâmicas de uso intensivo. Áreas urbanizadas somam 0,79 km² e aparecem de forma pontual, indicando que a principal pressão antrópica sobre a bacia decorre da ocupação agrícola, e não da expansão urbana. Também são observadas áreas não vegetadas (0,49 km²) e corpos hídricos (rios, lagos e áreas associadas) que totalizam 0,19 km², compondo a rede de drenagem que estrutura a conectividade hidrológica da bacia.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DE ÁGUA

Quanto aos locais de coleta, foram selecionados três pontos distribuídos na área de estudo na Bacia do Rio Lopei, abrangendo diferentes compartimentos hidrográficos. Esses pontos incluem uma nascente (LOP01), exutório (LOP02), e poço (LOP04), conforme ilustrado nas FIGURAS 12 e 13.

Assim, para os três pontos de monitoramento escolhidos, o período amostral abrangeu um ciclo anual, com coletas trimestrais realizadas nos meses de outubro de 2023, janeiro, abril e julho de 2024, para as análises relacionadas à matéria orgânica presente na água. Paralelamente, análises mensais de cromatografia iônica foram conduzidas para monitorar com maior detalhamento as variações nas concentrações de íons ao longo do tempo.

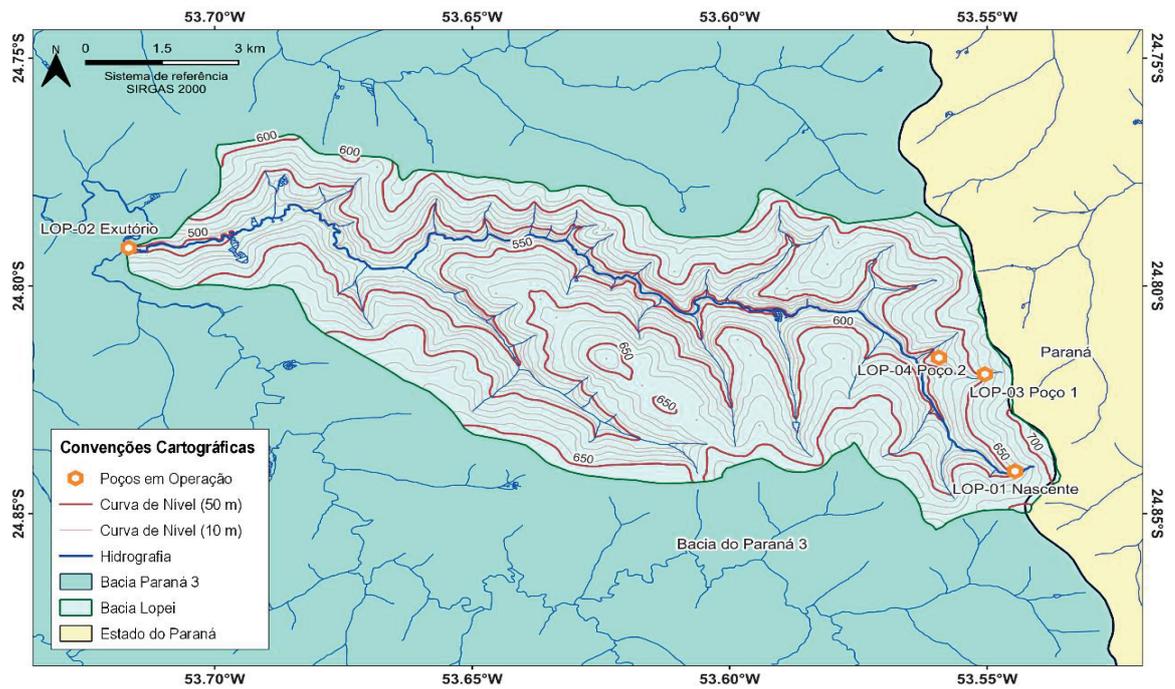
FIGURA 12 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DE ÁGUA.



FONTE: Acervo pessoal (2025).

Os dados de precipitação utilizados neste estudo foram obtidos através da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, em parceria com o Instituto das Águas do Paraná, por meio do Sistema de Informações Hidrológicas (SIH). As informações referem-se à estação Bom Princípio, localizada no município de Toledo, no estado do Paraná. A estação, identificada pelo código 2453027, pertence à Bacia Hidrográfica Paraná 3 (BP3), sub-bacia 1, e está posicionada nas coordenadas geográficas 24° 46' 22" de latitude e 53° 38' 34" de longitude, a uma altitude de 617,6 metros. Trata-se da estação mais próxima da Bacia do Rio Lopei que dispõe dos dados diários de precipitação completos e atualizados, referentes aos anos de 2023 e 2024.

FIGURA 13 – GEORREFERENCIAMENTO DOS PONTOS DE COLETA.



FONTE: A autora (2025).

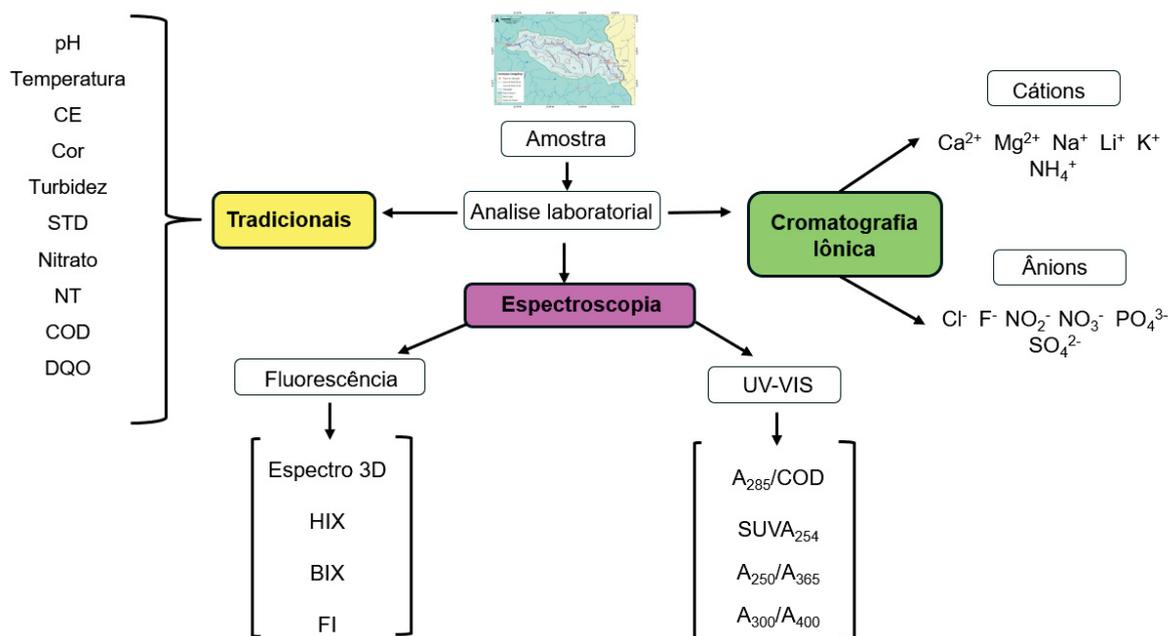
4 INTERAÇÃO ENTRE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS: RESULTADOS E DISCUSSÃO

“Na busca pela verdade, você deve ter mais dúvidas do que certezas.”

René Descartes

Os resultados deste estudo foram organizados em duas partes principais: Parte 1 e Parte 2, cada uma com metodologias específicas, de modo a favorecer uma análise e interpretação integradas dos dados. Assim, cada seção apresenta a contextualização da literatura sobre as abordagens adotadas, destacando as particularidades de cada etapa em específico. A FIGURA 14 sintetiza as variáveis analisadas e seus respectivos métodos.

FIGURA 14 - SÍNTESE METODOLÓGICA.



FONTE: A autora (2025).

Apesar de analisadas de maneira independentes, a Parte 1 configura-se como um estudo piloto da presente pesquisa, uma vez que teve como objetivo avaliar preliminarmente a aplicabilidade e a eficácia das técnicas propostas, com ênfase na análise da matéria orgânica. Por sua vez, a Parte 2 engloba a discussão de todos os resultados obtidos, inclusive aqueles oriundos do estudo piloto.

Dessa forma, na seção 4.1 (Parte 1) foi realizada uma abordagem que incluiu a caracterização da matéria orgânica presente nas amostras de água, a avaliação da

qualidade da água e a aplicação de análises espectroscópicas, abrangendo tanto a fluorescência quanto a espectroscopia de UV-Vis. Para cada uma dessas técnicas espectroscópicas, foram calculados seus respectivos indicadores de matéria orgânica. Na seção 4.2 (Parte 2) foi adotada uma abordagem semelhante, incluindo a avaliação da qualidade da água, a análise espectroscópica por UV-Vis e seus respectivos indicadores, bem como, a correlação entre eles. No entanto, a espectroscopia de fluorescência não foi realizada nesta etapa. Nessa seção, utilizou-se a cromatografia iônica relacionada aos dados pluviométricos e dados de correlação iônica.

Ambas as seções apresentadas neste estudo se complementam para explicar, de maneira integrada, a dinâmica da interação entre águas superficiais e subterrâneas, com foco na matéria orgânica, na qualidade da água e na composição iônica. Enquanto a Parte 1 destaca a caracterização detalhada da matéria orgânica e suas propriedades ópticas, a Parte 2 incorpora a composição iônica.

4.1 PARTE 1: UTILIZAÇÃO DE INDICADORES DE FLUORESCÊNCIA PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

4.1.1 Contextualização

A relação entre o solo e a matéria orgânica aquática (MOA) tanto em águas superficiais quanto subterrâneas, é um aspecto importante nos estudos ecológicos e hidrológicos devido à sua influência nos processos biogeoquímicos que regulam os ecossistemas. O solo atua como fonte primária de matéria orgânica dissolvida (MOD), transportada para os ambientes aquáticos por meio de lixiviação, erosão e escoamento superficial (Liao et al., 2023; Stutter; Graeber; Weigelhofer, 2020).

O conhecimento atual sobre o ciclo da MOD nas águas, baseia-se, em grande parte, em estudos realizados em ambientes aquáticos superficiais, onde predominam condições oxigenadas. Nessas condições, compostos ricos em carboxilas tendem a apresentar estabilidade ao longo do tempo. Em contraste, ambientes subterrâneos anóxicos, apresentam processos de transformação diferentes, devido à ausência de oxigênio e de luz solar, fatores que afetam a degradação orgânica (Kellerman et al., 2018; Zark; Dittmar, 2018). Essa lacuna no conhecimento destaca a importância de expandir os estudos para incluir esses sistemas, desenvolvendo uma visão mais completa do ciclo do carbono e das interações biogeoquímicas em diferentes ambientes.

A MOD em ambientes aquáticos está intimamente relacionada ao carbono orgânico dissolvido (COD), que constitui uma de suas principais frações (Bolan et al., 2011). Apesar de ser um parâmetro amplamente utilizado para avaliar a poluição por matéria orgânica (MO), o COD apresenta algumas limitações, pois não fornece informações sobre o tipo de MO presente no ambiente aquático (Jiao et al., 2021). Aspectos importantes, como a labilidade da matéria orgânica, que determina sua susceptibilidade à degradação biológica, e seu potencial de interferência na qualidade da água, permanecem desconhecidos quando apenas o COD é analisado (Chow et al., 2022; Yamashita et al., 2008).

O COD apresenta variações estruturais que permitem a identificação de sua origem, com base no grau de humificação das substâncias húmicas (SH) (Bolan et al., 2011). Em ambientes terrestres, os processos de formação das SH são diversos e incluem, entre outros, transformações da lignina, que resultam em moléculas ricas em estruturas aromáticas e grupos oxigenados. Em contraste, nos ecossistemas aquáticos, as substâncias húmicas geralmente se originam da degradação de organismos produtores primários, gerando compostos mais simples, com maior proporção de cadeias alifáticas (Thurman; Malcolm, 1981).

Para superar essas limitações do COD, a integração de técnicas complementares, as matrizes de emissão-excitação tridimensional (MEE) de fluorescência, tem se consolidado como uma possível abordagem para a avaliação da MOD em sistemas hídricos. Essa metodologia permite a caracterização da natureza dos compostos orgânicos presentes na água, além de possibilitar a identificação e distinção entre diferentes fontes de matéria orgânica (Carstea, 2012).

De forma complementar, a espectroscopia da região do ultravioleta-visível (UV-Vis) pode ser utilizada para fornecer informações adicionais sobre a composição e a concentração de MOD em amostras de água (Tipping et al., 2009). Enquanto a MEE é altamente sensível à presença de compostos fluorescentes, como proteínas e ácidos húmicos, a espectroscopia de UV-Vis permite a detecção de uma gama mais ampla de compostos orgânicos, incluindo aqueles que não possuem propriedades fluorescentes (Knapik et al., 2015).

Contudo, as técnicas descritas são comumente aplicadas em águas superficiais (Coble, 1996; Azevedo et al., 2008; Carstea, 2012; Knapik; Fernandes; Azevedo, 2014a; Knapik et al., 2014b; Knapik et al., 2015; Leithold et al., 2017; Knapik et al., 2019; Kozak et al., 2021; Santos et al., 2021; Vione; Minero; Carena, 2021;

Leithold et al., 2023). Em águas subterrâneas, a aplicação dessas abordagens é ainda limitada. A complexidade das amostras de água subterrânea representa desafios para a aplicação de técnicas espectroscópicas. Isso se deve, em grande parte, às baixas concentrações de substâncias orgânicas nessas regiões, o que torna a detecção mais complexa.

A Parte 1 do presente estudo tem como objetivo principal a aplicação das técnicas de espectroscopia de fluorescência (MEEs) e UV-Vis na caracterização da matéria orgânica dissolvida, com foco na interação entre águas superficiais e subterrâneas. Também serão apresentados os dados físico-químicos de qualidade da água. Como estudo de caso, foi analisada a Bacia do Rio Lopei, localizada no município de Toledo, estado do Paraná, Brasil. Este trabalho está inserido no âmbito do Projeto Hidrosfera (Fase 2), uma iniciativa conduzida em parceria entre a ITAIPU Binacional, o Parque Tecnológico Itaipu (PTI) e a Universidade Federal do Paraná (UFPR).

4.1.2 Caracterização da qualidade da água e matéria orgânica

Para a caracterização da MOD e o monitoramento de parâmetros físico-químicos relacionados à qualidade da água, foram empregados métodos analíticos, descritos no QUADRO 3.

QUADRO 3 - MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS.

(continua)

VARIÁVEIS	UNIDADE	MÉTODO
pH	N/A	SMWW 4500-H+ B (APHA, 2017)
Condutividade Elétrica	µs/cm	SMWW 2510 B (APHA, 2017)
Cor Aparente	uH	SMWW 2120 C (APHA, 2017)
Turbidez	NTU	SMWW 2130 B (APHA, 2017)
Sólidos Totais Dissolvidos	mg.L ⁻¹	SMWW 2540 C (APHA, 2017)
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	mg.L ⁻¹	REF 918 78 NANOCOLOR (Espectrofotômetro NANOCOLOR)
Nitrito (NO ₂)	mg.L ⁻¹	REF 918 67 NANOCOLOR (Espectrofotômetro NANOCOLOR)

(conclusão)

Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg.L ⁻¹	SMWW 2320 B (APHA, 2017)
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	mg.L ⁻¹	SMWW 4500 E (APHA, 2017)
Nitrogênio Total (NT)	mg.L ⁻¹	REF 985 083 NANOCOLOR (Espectrofotômetro NANOCOLOR)
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	mg.L ⁻¹	TOC-V _{CPH} (SMWW 5310 B) (APHA, 2017)
Espectroscopia na região do UV-Vis	N/A	Espectrofotômetro de Absorbância no UV-Visível Varian (Modelo Cary 50 Conc.)
Espectroscopia de Fluorescência	N/A	Espectrofotômetro de Fluorescência (Modelo Cary Eclipse)

FONTE: A autora (2025). N/A: Não se aplica; SMWW: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

Os métodos analíticos utilizados para a caracterização e o monitoramento da qualidade da água foram realizados com base nos protocolos estabelecidos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW) (APHA, 2017). O princípio do método dos testes NANOCOLOR® são baseados em reações químicas entre os reagentes pré-dosados e os analitos presentes na amostra, gerando uma coloração cuja intensidade é diretamente proporcional à concentração do parâmetro analisado. Essa coloração foi medida por um Espectrofotômetro NANOCOLOR UV-VIS II de bancada, que possui um sistema de leitura por código de barras, que permite o equipamento identificar o método específico de cada variável e selecionar o comprimento de onda de forma automática (340 a 1.100 nm). Vale ressaltar que, os testes NANOCOLOR são reconhecidos internacionalmente e seguem os padrões exigidos pelo SMWW (APHA, 2017).

Para analisar a fração dissolvida do carbono orgânico (COD), as amostras foram filtradas através de filtros de seringa (Nylon hidrofílico com porosidade de 0,45µm), para frascos âmbar, previamente calcinados a 550°C. As amostras foram acidificadas com 0,1mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) até atingirem um pH<2 (APHA, 2017).

A quantificação do COD foi realizada através do equipamento TOC V-CPH da marca Shimadzu, através da curva de calibração construída a partir de diluições de soluções padrão de biftalato de hidrogênio de potássio para o carbono total (CT) e de carbonato de cálcio para o CI, ambos com concentração teórica de 1.000 mgC L⁻¹, conforme as especificações do manual do equipamento. A curva de calibração foi

estabelecida com uma concentração máxima de 100 mgC L^{-1} para carbono total (CT) e inorgânico (CI). A quantificação do COD foi obtida pela diferença entre o CT e o CI, sendo o valor final lido diretamente no software do equipamento, em mg.C L^{-1} (SHIMADZU, 2003; Bem; Dombroski, 2016). Cabe destacar que antes da quantificação das amostras nos equipamentos, as mesmas foram purgadas com gás nitrogênio, com o intuito de eliminar o carbono inorgânico (CI) remanescente, e evitar interferências.

Nas análises espectroscópicas, tanto de fluorescência como de UV-Vis, as amostras foram filtradas através de filtros de seringa (Nylon hidrofílico - $0,45\mu\text{m}$). Os espectros de fluorescência foram obtidos conforme metodologia descrita por Knapik (2014), através de um Espectrofotômetro de Fluorescência Varian, modelo Cary Eclipse. Os espectros de emissão foram registrados na faixa de 200 a 600nm, utilizando intervalos de 5nm e fendas de excitação e emissão também ajustadas para 5nm. O escaneamento foi realizado a uma taxa de 600nm/min, e voltagem da PMT ajustada para 900V.

Para a varredura 3D, a faixa de comprimento de onda de emissão variou de 200 a 600nm, com intervalos de 5nm, enquanto a faixa de excitação foi de 200 a 600nm, com intervalos de 5nm. Ambos os parâmetros foram configurados com fendas de 5nm, e o escaneamento foi conduzido a uma velocidade de 8.000nm/min, mantendo a voltagem da PMT utilizada nas análises anteriores. Água obtida por osmose reversa foi empregada como branco, referência e solvente para diluições quando necessário. As medições foram realizadas em cubetas de quartzo com um caminho óptico de 1 cm.

As matrizes de excitação-emissão (MEE) foram elaboradas com base nos dados da varredura 3D, aplicando a correção para o efeito de filtro interno conforme descrito por McKnight et al. (2001). A normalização foi realizada em Unidades Raman (r.u.), dividindo os valores pela área do pico Raman obtido no espectro de emissão com excitação a 350nm (Knapik et al., 2014). Posteriormente, a avaliação da matéria orgânica nas amostras seguiu a metodologia proposta por Coble (1996) e revisado por Carstea (2012).

Além disso, também foram calculados índices de fluorescência para caracterizar a MO, sendo utilizados os índices FR (Fluorescence Index), HIX (Humification Index) e BIX (Biological Index). O índice FR é usado para avaliar o tamanho molecular da MO e sua origem, distinguindo entre fontes alóctones (externas, como matéria orgânica transportada do solo ou vegetação) e autóctones (produzidas dentro do corpo hídrico, a partir de atividade microbiana ou fitoplâncton). O HIX é usado

para medir o grau de humificação da MO (processo natural de transformação de compostos orgânicos em substâncias mais complexas, estáveis e recalcitrantes), sugerindo sua maturidade química. Já o BIX, por sua vez, é empregado para avaliar a contribuição biológica à MOD, conforme descrito na TABELA 2.

TABELA 2 - ÍNDICES DE FLUORESCÊNCIA.

Índice	Excitação	Cálculo de Emissão	Valores de referência	Fonte
FI	$\lambda_{Ex}370nm$	$\frac{\lambda_{450nm}}{\lambda_{500nm}}$	>1.8 Autóctone	WESTERHOFF; ANNING (2000)
			<1.5 Alóctone	
BIX	$\lambda_{Ex}310nm$	$\frac{\lambda_{380nm}}{\lambda_{430nm}}$	0.6-0.8 Componente autóctone baixo a intermediário	HUGUET et al. (2009)
			0.8-1.0 Forte componente autóctone	
			>1.0 Origem bacteriana aquática	
HIX	$\lambda_{Ex}254nm$	$\frac{\lambda_{435-480nm}}{\lambda_{300-345nm}}$	>16 Forte característica pedogênica	HUGUET et al. (2009)
			6-10 Importante característica húmica	
			4-6 Fraca característica húmica	
			<4 Autóctone	

FONTE: A autora (2025).

Para determinação dos espectros de absorvância foi utilizado o Espectrofotômetro de Absorvância no UV-Visível Varian, modelo Cary 50 Conc, em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico. A leitura foi realizada entre 600 a 200 nm, com intervalo de 1,0 nm. Foi utilizada água obtida por osmose reversa como referência e como branco. O espectro completo é necessário para a correção do efeito de filtro interno na construção das MEEs. Também foram usados índices de UV-Vis para caracterizar a MO.

O índice A_{285} , para avaliar a origem da matéria orgânica (alóctone ou autóctone), enquanto o índice $SUVA_{254}$ (Absorvância Específica Ultravioleta) é usado para avaliar a relação entre aromaticidade e carbono orgânico dissolvido (COD). A razão entre as absorvâncias de 250 nm e 365 nm (A_{250}/A_{365}) fornecem informações sobre o tamanho molecular e aromaticidade, enquanto a razão entre as absorvâncias de 300 nm e 400 nm (A_{300}/A_{400}) são usadas para avaliar o grau de humificação, sendo que valores entre 2,67 e 3,10 indicam predominância do ácido húmico e valores entre 5,14 e 7,03 do ácido fúlvico (Claret et al., 2003), conforme descrito na TABELA 3.

TABELA 3 - ÍNDICES DE ABSORBÂNCIA.

Índice	Cálculo	Valores de referência	Fonte
A285	$\frac{\lambda_{285\text{nm}}}{\text{COD}}$	≈20 L g ⁻¹ : Compostos pedogênicos refratários (ácido fúlvico) - Alóctone	ROSTAN; CELLOT (1995)
		≈10 L g ⁻¹ : Compostos aquagênicos (alifáticos) - Autóctone	
SUVA	$\frac{\lambda_{254\text{nm}} * \text{COD}}{0.01}$	≈4.4 L (mg m) ⁻¹ : Compostos aquagênicos (alifáticos) - Alóctone	WESTERHOFF; ANNING (2000)
		≈1.2 L (mg m) ⁻¹ : Compostos aquagênicos (alifáticos) - Autóctone	
$\frac{A_{250}}{A_{365}}$	$\frac{\lambda_{250}}{\lambda_{365}}$	Correlacionado negativamente ao peso molecular e à aromaticidade	PEURAVUORI; PIHLAJA (1997)
$\frac{A_{300}}{A_{400}}$	$\frac{\lambda_{300}}{\lambda_{400}}$	Correlacionado negativamente ao grau de humificação	CLARET et al. (2003)

FONTE: A autora (2025).

4.1.3 Avaliação físico-química da qualidade da água

Os resultados das análises físico-químicas da nascente (LOP01), exutório (LOP02) e poço (LOP04) estão descritas na TABELA 4.

Os valores de pH na nascente (LOP01) variaram de 6,19 em outubro/23 para 4,97 em janeiro/24, sugerindo uma água mais ácida no período de menor precipitação. Essa variação pode estar associada à decomposição de matéria orgânica no solo e à presença de ácidos orgânicos provenientes de vegetação adjacente. No exutório (LOP02), os valores de pH da água permaneceram mais estáveis ao longo do período analisado (7,52 a 7,61), sugerindo uma maior capacidade de tamponamento devido à mistura de diferentes contribuições de toda a bacia. No poço (LOP04), o pH foi de 6,19 em outubro/23 e reduziu para 4,97 em janeiro/24.

Na nascente, a temperatura variou de 21,39 °C em outubro/23 para 22,56 °C em janeiro/24, representando um aumento de aproximadamente 1,17 °C. Já no exutório, o valor passou de 21,87 °C para 22,28 °C, indicando uma variação mais discreta (0,41 °C). Por sua vez, no poço a elevação foi de 21,01 °C para 22,93 °C, o maior aumento entre os três pontos (1,92 °C). Esse comportamento pode ser atribuído à maior estabilidade térmica da água subterrânea, que tende a responder mais lentamente às variações sazonais da temperatura ambiente, podendo estar relacionado

com a baixa profundidade, reduzida cobertura vegetal, maior exposição à radiação solar na área do entorno.

TABELA 4 – RESULTADOS DA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA.

Variáveis	Unidade	LOP01 (Nascente)		LOP02 (Exutório)		LOP04 (Poço)	
		out/23	jan/24	out/23	jan/24	out/23	jan/24
Precipitação (mm)		78,5	28,2	78,5	28,2	78,5	28,2
pH		6,33	6,11	7,61	7,52	6,19	4,97
Temperatura	°C	21,39	22,56	21,87	22,28	21,01	22,93
CE*	µS/cm	28,29	9,09	36,23	89,44	7,84	8,83
Cor aparente	uH	131,0	86,0	43,0	25,0	<LOQ	<LOQ
Turbidez	NTU	17,8	28,0	16,0	2,90	<LOQ	<LOQ
STD*	mg.L ⁻¹	45,0	3,0	30,0	46,0	6,0	5,0
Fosfato (PO₄³⁻)	mg.L ⁻¹	0,32	<LOQ	<LOQ	3,0	<LOQ	<LOQ
Nitrito (NO₂⁻)	mg.L ⁻¹	0,07	<LOQ	0,05	2,11	<LOQ	0,02
Nitrato (NO₃⁻)	mg.L ⁻¹	16,13	<LOQ	5,57	6,6	<LOQ	<LOQ
Sulfato (SO₄²⁻)	mg.L ⁻¹	15,0	0,07	6,68	0,43	1,0	0,07
NT*	mg.L ⁻¹	2,48	<LOQ	1,35	5,4	<LOQ	<LOQ
COD*	mg.L ⁻¹	2,46	1,59	4,37	1,59	1,87	0,54

FONTE: A autora (2025). *Nota: CE: Condutividade Elétrica; STD: Sólidos Totais Dissolvidos; NT: Nitrogênio Total; COD: Carbono Orgânico Dissolvido; <LOQ: Abaixo do limite de quantificação do método.

A condutividade elétrica (CE) na nascente diminuiu de 28,29 µS/cm em outubro/23 para 9,09 µS/cm em janeiro/24. Essa diminuição pode ser explicada pela diluição promovida pelas chuvas registradas em outubro (acumulado de 78,5 mm nos últimos 5 dias que antecederam a coleta), que aumentaram o volume de água limpa e reduziram a concentração de sais dissolvidos. Em contraste, a menor precipitação em janeiro (28,2 mm) resultou em menor diluição e explica os valores mais baixos da CE. No exutório observou-se um aumento expressivo da CE, que passou de 36,23 µS/cm para 89,44 µS/cm, indicando o possível aporte de cargas iônicas provenientes do escoamento superficial, que, por sua vez, pode estar associado ao uso intensivo de fertilizantes e corretivos agrícolas.

Além disso, a variação da CE no exutório, em comparação aos demais pontos, é compatível com a função hidrológica desse local (ponto de saída da bacia) onde se acumulam os efeitos das atividades desenvolvidas a montante. Embora a CE por si só não identifique quais íons estão presentes, o cruzamento com outras variáveis, como o aumento simultâneo de nitrito (de 0,05 para 2,11 mg.L⁻¹) e nitrato (de 5,57 para 6,6

mg.L⁻¹) nesse mesmo ponto, indica a possível contribuição antrópica relacionada à fertilização nitrogenada.

A turbidez na nascente aumentou de 17,8 NTU em outubro/23 para 28 NTU em janeiro/24. Essa variação pode ser explicada pela maior mobilização de sedimentos devido ao pisoteio de bovinos e ao transporte de partículas suspensas por escoamento superficial durante os períodos de maior precipitação. No exutório, os valores de turbidez da água diminuíram de outubro/23 para janeiro/24, refletindo os processos de sedimentação natural que ocorrem ao longo do curso d'água. No poço, a turbidez permaneceu abaixo dos limites de quantificação do método utilizado (<LOQ), sugerindo a proteção conferida pelo processo de filtração natural do solo.

Os valores de cor aparente na nascente mantiveram-se altos (131 uH em outubro/23 e 86 uH em janeiro/24), sugerindo a presença de matéria orgânica dissolvida. Apesar da redução no valor entre os dois períodos, os dados ainda indicam uma concentração considerável. No exutório, a cor da água diminuiu em janeiro/24, atingindo condições mais estáveis, alinhadas com a capacidade do sistema em reter matéria particulada. No poço, a cor foi consistentemente baixa, sugerindo baixa presença de compostos orgânicos, ficando abaixo do limite de quantificação do método utilizado (<LOQ) durante o período analisado.

Os valores de COD apresentaram uma tendência de redução nos três pontos de monitoramento. Na nascente, as concentrações passaram de 2,46 mg.L⁻¹ para 1,59 mg.L⁻¹, enquanto o exutório passou de 4,37 mg.L⁻¹ para 1,59 mg.L⁻¹. Essa redução pode estar relacionada à diminuição da carga orgânica transportada no período de menor precipitação, além de possíveis processos de degradação e retenção da matéria orgânica ao longo do sistema fluvial. No poço, o COD variou de 1,87 mg.L⁻¹ para 0,54 mg.L⁻¹, confirmando a tendência de baixa presença de matéria orgânica dissolvida em ambientes subterrâneos.

As concentrações de fosfato (PO₄³⁻), sulfato (SO₄²⁻), nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) nas amostras da nascente apresentaram, de modo geral, baixos valores nos dois períodos analisados, com exceção do nitrato em outubro/23, que atingiu 16,13 mg.L⁻¹. Esse pico pode estar associado à lixiviação de fertilizantes em resposta ao alto volume de precipitação no momento de coleta, sendo posteriormente reduzido a níveis abaixo do limite de quantificação (<LOQ) em janeiro/24. A baixa presença dos demais nutrientes na nascente sugere um ambiente de recarga menos impactado por fontes

difusas ou pontuais de contaminação, compatível com áreas de vegetação mais preservadas ou com menor uso agrícola direto.

No exutório, observou-se um aumento de nutrientes em janeiro, com destaque para o nitrito ($2,11 \text{ mg.L}^{-1}$) e o fosfato ($3,0 \text{ mg.L}^{-1}$), o que pode estar relacionado à baixa precipitação registrada e consequente concentração de solutos dissolvidos no corpo hídrico. No poço, os nutrientes permaneceram abaixo dos limites de quantificação do método utilizado ($< \text{LOQ}$), com exceção do nitrito ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ em janeiro/24), indicando baixa influência de fontes superficiais, maior tempo de residência e provável proteção natural contra contaminações externas.

De maneira geral, em outubro/23, observou-se um aumento nas variáveis relacionadas ao transporte de matéria orgânica e nutrientes, como turbidez, cor, nitrato e COD, com destaque para os pontos mais vulneráveis ao escoamento superficial, como a nascente e o exutório. O poço, por outro lado, apresentou menor variação. Em janeiro/24 houve um aumento nas variáveis associadas à concentração de compostos dissolvidos, como a CE, nitrito e fosfato, especialmente no exutório.

A Bacia do Rio Lopei, caracterizada por ser uma região predominantemente agrícola, inicialmente levantou hipóteses de que os resultados indicariam concentrações elevadas de nutrientes e poluentes devido ao escoamento superficial e a lixiviação associados às atividades agrícolas. No entanto, os dados obtidos demonstraram uma qualidade de água estável em todos os pontos estudados, sugerindo que estratégias de manejo sustentável têm contribuído na mitigação dos impactos ambientais, e principalmente, na qualidade dos corpos hídricos na região estudada.

Dessa forma, estratégias de manejo integrado de bacias devem priorizar a preservação e a restauração de vegetação natural não fragmentada, para mitigar os efeitos da poluição difusa. Além disso, é essencial realizar investigações locais para determinar as condições ecológicas e identificar a quantidade mínima de vegetação necessária para proteger os recursos hídricos. Nesse contexto, a gestão do uso do solo emerge como um elemento indispensável para a conservação da qualidade da água em escalas locais e regionais, conforme destacado por Locke (2024).

4.1.4 Análise espectroscópica de fluorescência e seus indicadores

Em relação aos resultados da espectroscopia de fluorescência, inicialmente, a análise das matrizes de emissão-excitação (MEEs) sugeriu uma possível similaridade

em todos os pontos de coleta, especialmente na faixa de banda T1, associada a compostos com estruturas similares ao Triptofano, região que indica presença de matéria orgânica lábil. Na FIGURA 15 são apresentadas as MEEs dos pontos monitorados, nos meses de outubro/23 e janeiro/24.

Na nascente, as MEEs apresentaram maiores picos nas bandas T1 e T2 no mês de janeiro/24, sugerindo a presença de proteínas e matéria orgânica recente. Já em outubro/23, apesar da presença da banda A, relacionada a substâncias húmicas, a mesma apresentou baixa intensidade. Este comportamento pode ter sido influenciado pelo alto volume de precipitação registrado nos cinco dias anteriores à coleta (78,5 mm), promovendo o transporte superficial de matéria orgânica para a nascente e diluindo compostos mais refratários. Em janeiro/24, não foi registrado picos de fluorescência em nenhuma banda.

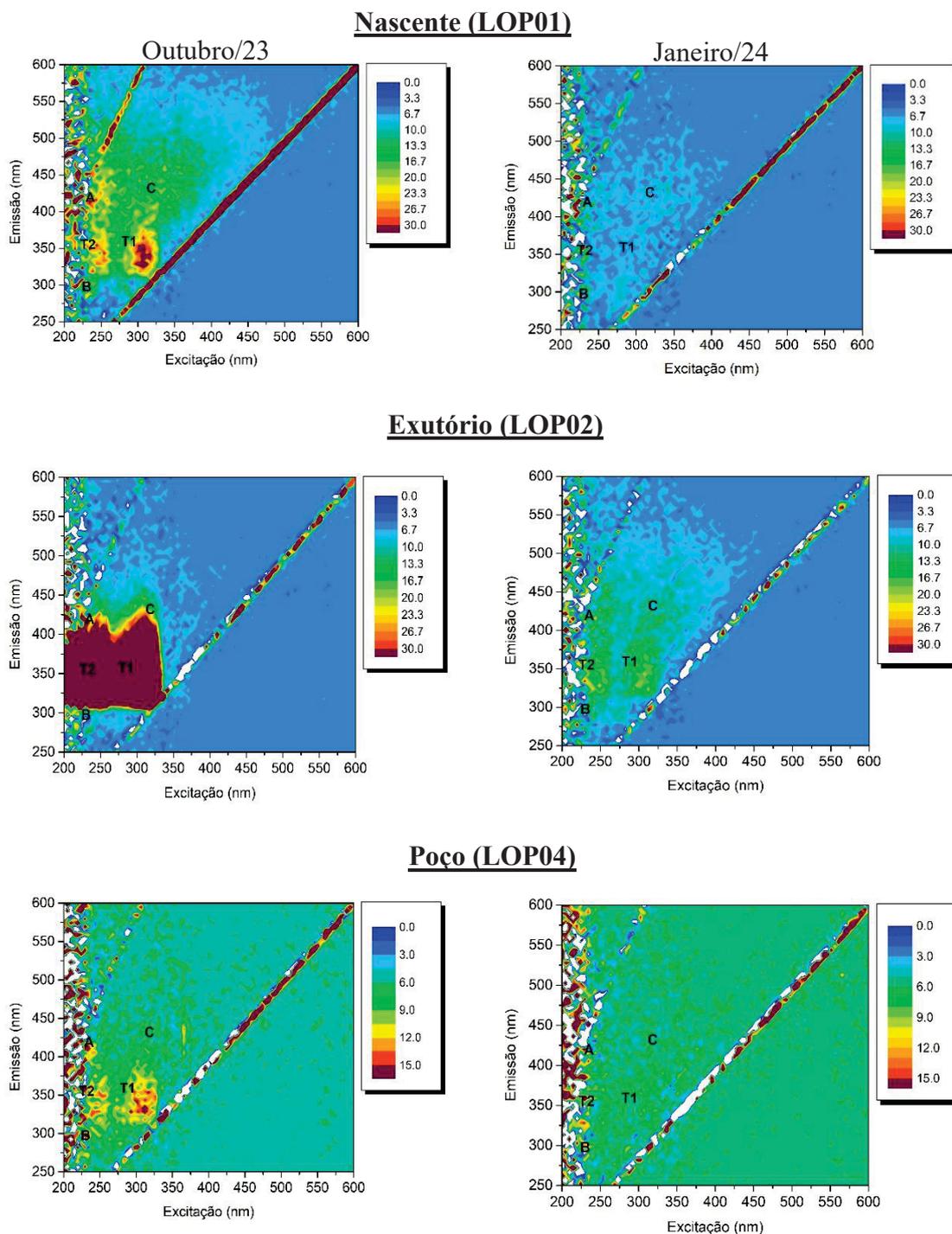
A ausência de picos de fluorescência não indica, necessariamente, a inexistência de matéria orgânica no ambiente aquático, mas sim que sua concentração é tão reduzida que a emissão óptica de fluorescência torna-se praticamente imperceptível aos limites de detecção do equipamento utilizado. Esse comportamento é característico de sistemas com baixa carga orgânica dissolvida ou elevada transparência óptica, nos quais a excitação das moléculas fluorescentes não é suficiente para gerar sinal mensurável.

No mês de outubro/23, as MEEs geradas para o ponto do exutório apresentaram sinal com maior intensidade nas bandas T1 e T2, em comparação com a nascente e o poço, sugerindo uma concentração mais elevada de compostos com estruturas semelhantes ao Triptofano e, conseqüentemente, de matéria orgânica recente. Além disso, as bandas A e C, relacionadas a substâncias húmicas, também apresentaram picos em suas bandas. Essa condição é esperada, visto que o ponto do exutório recebe todas as contribuições advinda da bacia, e associada a ocorrência de precipitação, pode ter recebido ainda o acréscimo de substâncias orgânicas por escoamento superficial.

Devido à alta carga orgânica da amostra coletada no exutório no mês de outubro/23, foi necessária uma diluição de 10x para análise. Mesmo assim, a fluorescência observada ultrapassou os limites do equipamento, dificultando a obtenção de medidas precisas das intensidades de cada banda, visto a influência dos efeitos do filtro interno, como comentado na seção 2.3.4. Apesar disso, foi possível

identificar picos claros em quase todas as bandas, com exceção da banda B, associada à compostos com estruturas similares a Tirosina.

FIGURA 15 – MATRIZES DE EMISSÃO-EXCITAÇÃO (MEES).



FONTE: A autora (2025).

No mês de janeiro/24, o exutório apresentou picos menos intensos, porém bem definidos, nas bandas A, C, T1 e T2, com destaque para maior intensidade nas

duas últimas. Esse comportamento é consistente com o fato de que o exutório recebe contribuições adicionais ao longo de sua bacia, o que aumenta a carga de matéria orgânica transportada.

No caso do poço, a composição de matéria orgânica apresentou menores intensidades em todas as bandas em ambos os meses, evidenciando o efeito da filtração natural do solo. Em outubro/23, houve uma leve predominância das bandas T1 e T2, associadas ao triptofano, podendo estar relacionado à maior precipitação acumulada no período, que pode ter possibilitado a recarga do poço, e consequentemente, a percolação de matéria orgânica.

Os índices FR, BIX e HIX calculados para as amostras da nascente, exutório e poço são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 – INDICADORES DE FLUORESCÊNCIA.

Indicadores	LOP01 (Nascente)		LOP02 (Exutório)		LOP04 (Poço)	
	out/23	jan/24	out/23	jan/24	out/23	jan/24
FI	1,09 Alóctone	1,1 Alóctone	0,89 Alóctone	1,16 Alóctone	0,92 Alóctone	0,89 Alóctone
BIX	1,26 Origem bacteriana aquática	0,72 Autóctone baixo a intermediário	5,7 Origem bacteriana aquática	1,31 Origem bacteriana aquática	1,05 Origem bacteriana aquática	0,98 Componente autóctone forte
HIX	1,42 Origem bacteriana aquática	1,0 Origem bacteriana aquática	0,12 Origem bacteriana aquática	1,07 Origem bacteriana aquática	0,74 Origem bacteriana aquática	0,96 Origem bacteriana aquática

FONTE: A autora (2025).

Os resultados dos índices de fluorescência para a nascente apontaram variações na origem e composição da MOD, possivelmente influenciadas pelo regime de precipitação pluviométrica. Em outubro/23, o FR indicou predominância de matéria orgânica alóctone, enquanto o BIX e o HIX resultaram em atividade bacteriana aquática e presença de matéria orgânica jovem, características de maior aporte de material externo pelo escoamento superficial. Já em janeiro/24, o FR e o HIX permaneceram semelhantes, mas o BIX apontou uma redução da atividade bacteriana.

Os índices de fluorescência para o exutório demonstraram que, tanto em outubro/23 quanto em janeiro/24, a MOD apresentou características similares. Em ambos os meses, o FR indicou predominância de matéria orgânica alóctone, enquanto

o BIX apresentou atividade bacteriana aquática. O HIX, por sua vez, denotou a presença de matéria orgânica jovem e pouco humificada. Apesar das variações no regime de precipitação, o perfil da MOD no exutório permaneceu estável nos meses estudados.

De forma similar, encontram-se os resultados para o poço. Através dos resultados pode-se concluir que a MOD predominante é jovem, pouco humificada e apresenta uma combinação mista, de origem alóctone com atividade bacteriana aquática autóctone, com padrões consistentes ao longo do período estudado. O FR indicou uma predominância de matéria orgânica alóctone. O BIX, próximo de valores que refletem atividade bacteriana, demonstrou uma contribuição autóctone, associada à atividade bacteriana aquática no sistema. Da mesma forma, o HIX sugeriu a presença de matéria orgânica jovem e pouco humificada.

He et al. (2021) investigaram as propriedades fluorescentes da matéria MOD em corpos d'água no sul da China, e encontraram componentes fluorescentes da MOD relacionados a substâncias húmicas de origem terrestre, produtos da decomposição microbiana e compostos com estruturas semelhantes ao triptofano e tirosina, frequentemente derivados de descargas de esgoto. As análises sugeriram que áreas agrícolas contribuíram para o aumento de COD, substâncias húmicas e índice de humificação (HIX), enquanto áreas florestais e de pastagem apresentaram contribuições menores.

No estudo de Huo e Gao (2024), realizado em águas subterrâneas próximas a áreas agrícolas na região de Hebei, China, os valores de HIX variaram de 3,2 a 8,4, indicando uma predominância de substâncias húmicas refratárias. O estudo destacou que aquíferos rasos, mais expostos à infiltração de água superficial, apresentaram os valores mais altos de HIX, associados a uma maior entrada de material húmico proveniente de solos ricos em carbono orgânico.

Ding et al. (2025) ao estudarem águas subterrâneas impactadas por recarga fluvial na bacia do Rio Haihe, também na China, o HIX variou de 5,6 a 9,3, sugerindo uma forte contribuição de substâncias húmicas transportadas pela recarga superficial. Os autores identificaram uma maior presença de ácidos húmicos, especialmente em períodos de alta recarga, quando a matéria orgânica terrestre é mobilizada e transportada para o sistema subterrâneo.

Ding et al. (2024) ao estudarem águas subterrâneas próximas a áreas urbanas e agrícolas da região de Shandong, China, os valores de BIX variaram entre

0,75 e 1,1. Os valores mais elevados foram registrados em áreas de maior interação entre águas superficiais e subterrâneas, como zonas de recarga próximas a rios, indicando uma produção microbiana ativa nesses locais. O estudo associou esses valores a uma maior presença de proteínas, como triptofano e tirosina, compostos típicos de matéria orgânica autóctone biodegradável.

Liu et al. (2021) investigaram rios próximos a áreas agrícolas na província de Zhejiang, China, e encontraram valores de FR que variaram de 1,2 a 1,5, sugerindo uma mistura de fontes microbianas (autóctones) e terrestres (alóctones). O estudo identificou ácidos fúlvicos e húmicos como os principais componentes da MOD alóctone, enquanto a produção autóctone incluía proteínas e aminoácidos biodegradáveis.

De forma semelhante, o estudo de Huo e Gao (2024), realizado em águas subterrâneas próximas a áreas agrícolas, encontrou valores de FR na faixa de 1,3 a 1,5, associando a MOD predominantemente a fontes mistas, com maior influência de material terrestre em zonas de recarga direta. Já o estudo de Gong et al. (2024), em lagos costeiros eutrofizados, relatou valores de FR entre 1,3 e 1,4, reforçando a predominância de fontes alóctones moderadas por processos microbianos. A MOD nesses sistemas incluía compostos húmicos parcialmente degradados, derivados de materiais terrestres transportados por rios e acumulados nas zonas costeiras.

4.1.5 Análise dos índices de espectroscopia de UV-Vis

A TABELA 6 apresenta os dados dos indicadores A_{285}/COD , SUVA_{254} , A_{250}/A_{365} e o A_{300}/A_{400} , para a nascente, exutório e poço, monitorados em outubro/23 e janeiro/24.

Os dados analisados para a nascente indicaram que, em outubro/23 a MOD apresentou características predominantemente refratárias. Os índices A_{285}/COD e SUVA_{254} apontaram para alta aromaticidade e refratariedade, associadas a compostos alóctones transportados por escoamento superficial, com valores calculados de $7,84 \text{ L.g}^{-1}$ e $6,72 \text{ L(mg.m)}^{-1}$. O índice A_{250}/A_{365} , inversamente proporcional ao peso molecular, apresentou valores que sugerem a presença de compostos de maior peso molecular, característicos de substâncias húmicas mais estáveis, como os ácidos húmicos. Já o índice A_{300}/A_{400} , apontou uma composição intermediária, com uma mistura de ácidos húmicos e fúlvicos.

TABELA 6 – INDICADORES DE ABSORBÂNCIA.

INDICADORES	LOP01 (Nascente)		LOP02 (Exutório)		LOP04 (Poço)	
	out/23	jan/24	out/23	jan/24	out/23	jan/24
A₂₈₅/COD (L.g ⁻¹)	7,84 Autóctone	1,50 Autóctone	10,29 Autóctone	4,40 Autóctone	0,37 Autóctone	1,86 Autóctone
SUVA₂₅₄ L(mg.m) ⁻¹	6,72 Refratário	0,73 Lábil	18,14 Refratário	2,50 Lábil	0,37 Lábil	0,08 Lábil
A₂₅₀/A₃₆₅	5,78	7,3	10,88	89,0	1	0,7
A₃₀₀/A₄₀₀	4,94	0,4	19,74	7,8	0,05	0,1

FONTE: A autora (2025).

Em janeiro/24, a MOD mostrou-se mais lábil e de origem autóctone. Os índices A_{285}/COD e $SUVA_{254}$ indicaram menor aromaticidade e maior presença de compostos biodegradáveis, associados a processos biológicos, com valores de 1,50 L.g⁻¹ e 0,73 L(mg.m)⁻¹, respectivamente. O índice A_{250}/A_{365} , com valores mais elevados, sugeriu uma predominância de compostos de menor peso molecular, mais simples e lábeis, como os ácidos fúlvicos. O A_{300}/A_{400} resultou em uma matéria orgânica pouco humificada, jovem e predominantemente autóctone. Isso pode indicar uma ocorrência de eventos de chuva, que causam escoamento superficial e subsuperficial e que contribuem com o carreamento de material mais refratário, derivado do solo e formações geológicas do entorno.

Para o exutório, no mês de outubro/23, a MOD também apresentou características predominantemente refratárias. O índice A_{285}/COD indicou uma alta refratariedade (10,29 L.g⁻¹), associada a compostos mais estáveis e menos biodegradáveis, enquanto o $SUVA_{254}$ (18,14 L (mg.m)⁻¹) reforçou essa interpretação, sugerindo alta aromaticidade e maior grau de complexidade molecular. O índice A_{250}/A_{365} sugeriu uma predominância de compostos de menor peso molecular, enquanto o A_{300}/A_{400} indicou baixa humificação, mas ainda com influência de compostos refratários. No mês de janeiro/24, a MOD apresentou características mais lábeis e com redução na refratariedade. O A_{285}/COD indicou uma transição para compostos mais biodegradáveis (4,40 L.g⁻¹), enquanto o $SUVA_{254}$ apresentou redução da aromaticidade (2,50 L(mg.m)⁻¹).

A MOD no poço apresentou características com menor variação sazonal em comparação à nascente e ao exutório. Em outubro/23, a MOD obteve indicação refratária, com baixa aromaticidade, sugerindo um aporte de compostos alóctones e

autóctones, possivelmente influenciados pela infiltração. O $SUVA_{254}$ e os índices A_{250}/A_{365} e A_{300}/A_{400} , indicaram presença de matéria orgânica jovem e pouco humificada. Em janeiro/24, a MOD manteve-se em condições lábeis, com valores que sugerem compostos autóctones e de menor peso molecular, mas com aumento de humificação, devido à maior influência de processos internos no aquífero.

McDonough et al. (2020) investigaram as características do COD em diferentes ambientes hidrogeológicos na Austrália e identificaram uma predominância de compostos refratários em aquíferos profundos ou de fluxo lento, devido à baixa biodegradabilidade e a origem antiga da matéria orgânica. Em contraste, compostos lábeis, como proteínas e carboidratos, foram mais frequentes em aquíferos rasos ou em áreas com alta recarga, onde há maior influência de fontes recentes de matéria orgânica. Os autores também destacaram a presença de compostos microbianos no COD, relacionados à intensa atividade biológica em zonas de recarga ou transição.

Ding et al. (2025) estudaram a interação entre águas superficiais e subterrâneas na bacia do Rio Shaying, na China, analisando um aquífero raso com profundidade inferior a 50 metros. O estudo mostrou que a recarga fluvial favoreceu a liberação de substâncias húmicas terrestres mais estáveis nas proximidades do rio, enquanto componentes microbianos e proteicos, com maior mobilidade, foram transportados para regiões mais distantes do aquífero. Os autores concluíram que a recarga do rio não apenas alterou a composição química da MOD, mas também intensificou a atividade microbiana ao introduzir compostos biodegradáveis.

Leithold et al. (2017) realizaram coletas na bacia do Rio Iguaçu, no Paraná, Brasil, utilizando UV-Vis para caracterizar a MOD. O índice $SUVA_{254}$ variou entre 0,87 e 2,53 $L(mg.m)^{-1}$, indicando uma predominância de fontes aquagênicas. Já o índice A_{285}/COD apresentou valores entre 7,17 e 16,86 $L.g^{-1}$, sugerindo a presença de matéria orgânica pedogênica, especialmente em áreas menos urbanizadas da bacia.

Kozak et al. (2021) estudaram a dinâmica da MOD na bacia do Rio Barigui, no Paraná, Brasil, durante eventos de chuva, e encontraram valores de $SUVA_{254}$ em torno de 2,11 $L(mg.m)^{-1}$, sugerindo menor aromaticidade e predominância de compostos lábeis. O índice A_{285}/COD foi de 15,43 $L.g^{-1}$, apontando para compostos refratários associados à erosão do solo. Adicionalmente, os índices A_{250}/A_{365} e A_{300}/A_{400} indicaram a presença de compostos aromáticos. Os autores concluíram que a MOD transportada por enxurradas possui características mistas, com contribuições de fontes alóctones e autóctones.

Dong e Zhou (2024) investigaram a MOD em sistemas cársticos. Segundo os autores, durante a estação chuvosa, o índice A_{250}/A_{365} apresentou valores mais baixos, indicando a predominância de compostos de maior peso molecular transportados por fluxos hídricos e infiltração de material terrestre. Já o índice A_{300}/A_{400} foi mais elevado na estação seca, sugerindo uma menor contribuição de compostos aromáticos e maior proporção de compostos alifáticos. O $SUVA_{254}$ foi maior na estação chuvosa, demonstrando uma maior concentração de compostos aromáticos na MOD, associados à lixiviação de material vegetal e solo rico em carbono orgânico.

4.2 SÍNTESE DOS RESULTADOS

A Parte 1 deste estudo tem como objetivo apresentar de forma descritiva os resultados obtidos na etapa piloto da pesquisa, sem aprofundamento de discussão. A análise crítica, comparação com a literatura e discussão integrada dos dados será realizada na Parte 2, a qual abrangerá o escopo completo do projeto, permitindo uma compreensão mais abrangente.

Em termos de qualidade da água, com base nos resultados observou-se que, na nascente (LOP01), os parâmetros físico-químicos apresentaram melhores condições de qualidade da água. Ainda assim, a cor aparente e a turbidez foram mais elevadas em comparação aos demais pontos. No exutório (LOP02), os resultados demonstraram maior influência de fontes antrópicas, especialmente pela elevação expressiva das concentrações de nitrito, fosfato, nitrogênio total e sólidos totais dissolvidos (STD) em janeiro/24. O poço (LOP04), por sua vez, apresentou os menores valores de CE, cor, turbidez e nutrientes, compatíveis com um ambiente menos exposto à superfície e com pouca influência direta de atividades antrópicas, ainda que o pH tenha alcançado valores mais ácidos.

As análises das MEEs demonstraram que em janeiro/24, na nascente, as bandas T1 e T2 apresentaram maior intensidade, indicando presença de triptofano, proteínas e matéria orgânica recente, enquanto em outubro/23, a baixa intensidade da banda A, associada a substâncias húmicas, foi atribuída ao transporte superficial de matéria orgânica e à diluição causada por um volume significativo de chuvas. No exutório, as bandas T1, T2, A e C mostraram alta intensidade em outubro/23, refletindo grande aporte de matéria orgânica recente e húmica devido ao escoamento superficial. Em janeiro/24, os picos foram menos intensos, mas bem definidos. Já no

poço, as intensidades foram mais baixas em todas as bandas, sugerindo o efeito da filtração natural do solo, embora em outubro as bandas T1 e T2 tenham indicado uma leve influência da recarga hídrica e da percolação de matéria orgânica.

Os indicadores de fluorescência, FI, BIX, HIX sugeriram que, na nascente a MOD apresentou maior influência de matéria orgânica alóctone e atividade bacteriana intensa, em outubro/23, possivelmente associada ao escoamento superficial após precipitações, enquanto em janeiro/24 houve uma redução da atividade bacteriana, embora a predominância de fontes alóctones tenha se mantido. No exutório, a MOD mostrou estabilidade nos dois períodos analisados, com predominância de matéria orgânica alóctone, pouca humificação e presença consistente de atividade bacteriana aquática. No poço, a MOD foi caracterizada por uma mistura de origens alóctone e autóctone, com padrões consistentes ao longo do tempo. A predominância de matéria orgânica jovem e pouco humificada foi observada, refletindo processos biológicos recentes e menor influência de material refratário.

Já os indicadores de absorvância (UV-Vis) A_{285}/COD , SUVA_{254} , A_{250}/A_{365} e o A_{300}/A_{400} , sugeriram que, na nascente, a MOD apresentou compostos predominantemente refratários no mês de outubro, com alta aromaticidade e compostos de maior peso molecular, característicos de substâncias húmicas. Em janeiro, a MOD apresentou maior labilidade, com predominância de compostos biodegradáveis e de menor peso molecular, associados a processos biológicos locais. No exutório, a MOD também apresentou características refratárias em outubro, com alta aromaticidade e compostos mais estáveis. Em janeiro/24, houve redução da refratariedade, com maior presença de compostos biodegradáveis e jovens, de origem autóctone.

Já no poço, a MOD mostrou menor variação sazonal, mantendo-se pouco humificada e com características mistas, derivadas tanto de aportes alóctones pela infiltração quanto de processos internos no aquífero, com aumento da influência autóctone em janeiro. Esses resultados refletem a influência combinada de precipitação, escoamento e dinâmica biológica local na composição da MOD nos diferentes pontos analisados.

Diante dos resultados encontrados na Parte 1 do presente trabalho, torna-se imperativo que, a baixa concentração de MOD nas águas subterrâneas, em comparação com outros sistemas aquáticos, exige equipamentos de alta sensibilidade. Outro ponto crítico é a necessidade de diferenciar entre fontes naturais

e antropogênicas de MOD. A falta de padronização global nos parâmetros de medição e classificação de resultados também contribui, dificultando a comparação entre pesquisas realizadas em diferentes contextos. Dessa forma, torna-se imperativo a necessidade de integrar a espectroscopia com outros métodos analíticos, como a cromatografia iônica, para obter uma compreensão mais completa e refinada da qualidade das águas em baixas concentrações.

4.3 PARTE 2: ASSINATURA FÍSICO-QUÍMICA, ESPECTROSCÓPICA E DE CROMATOGRAFIA IÔNICA

Com base nos resultados apresentados na Parte 1, a Parte 2 deste trabalho dedica-se à discussão integrada dos dados obtidos ao longo de todo o período amostral. Nesta etapa, busca-se associar as técnicas espectroscópicas e as análises físico-químicas previamente exploradas à aplicação da cromatografia iônica. Essa integração metodológica visa aprofundar a compreensão sobre as origens, características e dinâmicas da matéria orgânica dissolvida, bem como sua relação com os íons majoritários presentes nos diferentes compartimentos hídricos analisados.

4.3.1 Contextualização

A cromatografia iônica apresenta-se como uma das técnicas mais robustas e versáteis na análise de compostos iônicos em diversas matrizes. Introduzida em 1975 por Hamish Small, essa técnica se consolidou como o método mais eficaz para separação e quantificação de ânions e cátions, devido à sua capacidade de oferecer alta sensibilidade, seletividade e simultaneidade na análise de múltiplos íons em um único ciclo analítico (Weiss, 2016). Além disso, os avanços em colunas de troca iônica de alta eficiência e detectores modernos, como os de condutividade suprimida e os sistemas acoplados à espectrometria de massas (IC-MS), expandiram suas aplicações para matrizes ambientais complexas, com destaque para amostras hídricas (Michalski et al., 2011).

A aplicação da cromatografia iônica na análise de águas subterrâneas e superficiais vai além da simples quantificação de íons. Em águas subterrâneas, a composição iônica é diretamente influenciada pelos processos hidrogeoquímicos do aquífero, como a dissolução de minerais, trocas catiônicas e reações redox. Por meio

da cromatografia iônica, é possível identificar íons majoritários, que fornecem indícios sobre as interações entre a água e o meio geológico, bem como processos antropogênicos, como a intrusão salina em áreas costeiras ou a contaminação antrópica (Gulgundi; Shetty, 2016).

As alterações na composição iônica, especialmente em ânions como sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-), e cátions como cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), são indicadores para identificar as interações entre águas subterrâneas e superficiais. A composição iônica reflete os processos hidrogeoquímicos e as fontes de contaminação. Altas concentrações de Ca^{2+} em águas superficiais podem sugerir a contribuição de águas subterrâneas. Além disso, a presença elevada de NO_3^- e SO_4^{2-} pode indicar a influência de atividades antropogênicas, como o uso de fertilizantes agrícolas ou descargas industriais (Kumar et al., 2009; Xiao et al., 2024).

A Parte 2 do presente estudo tem como objetivo principal aplicar as técnicas de espectroscopia UV-Vis e cromatografia iônica para avaliar a qualidade da água e caracterizar a matéria orgânica dissolvida, com ênfase nas interações entre águas superficiais e subterrâneas. Nesta seção, são apresentados os resultados trimestrais obtidos ao longo de um ano de pesquisa, incluindo a caracterização da matéria orgânica por meio da espectroscopia UV-Vis, o cálculo de indicadores e a análise de variáveis físico-químicas de qualidade da água. Além disso, são discutidos os resultados das análises cromatográficas realizadas mensalmente ao longo de 2024.

O estudo de caso segue abrangendo a Bacia do Rio Lopei, localizada no município de Toledo, Paraná, Brasil, previamente descrita na seção 3. Este trabalho integra o Projeto Hidrosfera (Fase 2), uma iniciativa conjunta entre a ITAIPU Binacional, o Parque Tecnológico Itaipu (PTI) e a Universidade Federal do Paraná (UFPR).

4.3.2 Caracterização da matéria orgânica e variáveis complementares

A metodologia aplicada para a caracterização da matéria orgânica, bem como para as demais variáveis físico-químicas de qualidade da água, foi descrita de forma detalhada e apresentada anteriormente na Parte 1. Além disso, informações complementares do estado da arte dessas técnicas e suas aplicações podem ser consultadas na seção 2.3 do presente trabalho.

4.3.3 Caracterização do uso de técnicas cromatográficas na avaliação da qualidade da água

A cromatografia de íons é uma técnica analítica utilizada para a separação e quantificação de íons presentes em soluções aquosas. Essa abordagem é baseada na interação entre os íons da amostra e a fase estacionária de uma coluna cromatográfica, enquanto um eluente atua como fase móvel para transportar os íons ao longo do sistema (Michalski, 2009; Weiss, 2016). O equipamento utilizado foi da marca Metrohm, modelo 930 Compact IC Flex, que é altamente sensível e de alta precisão, permitindo a detecção de íons em concentrações muito baixas.

O processo do Metrohm 930 Compact IC Flex inicia-se com a injeção da amostra no sistema, onde ela é transportada por um fluxo constante de eluente (fase móvel) através de uma coluna cromatográfica (fase estacionária). A coluna contém uma resina que interage com os íons, separando-os com base em características como carga elétrica, tamanho e afinidade com a fase estacionária. Após a separação, os íons são conduzidos a um detector de alta sensibilidade que mede a condutividade elétrica do eluente à medida que os íons eluem da coluna. O detector gera um cromatograma, no qual cada pico corresponde a um íon específico identificado com base no tempo de retenção.

O método utilizado para a análise de ânions foi o método isocrático sem diálise, empregando a coluna cromatográfica Metrosep Sup 7 e uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 3,6 mmol/L como eluente. A ausência de diálise significa que as amostras foram analisadas diretamente, sem etapas prévias de filtragem para remover interferentes. A coluna Metrosep Sup 7 foi projetada para otimizar a separação e quantificação dos ânions estudados: fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrito (NO_2^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}).

Para a análise de cátions também se utilizou o Metrohm 930 Compact IC Flex, contudo, o método adotado foi o isocrático, utilizando a coluna Metrosep C4 e um eluente composto por ácido nítrico (HNO_3) a 1,7 mmol.L⁻¹ e ácido dipicolínico a 0,7 mmol.L⁻¹. O procedimento foi otimizado para detectar e quantificar cátions como lítio (Li^+), sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}).

Os limites de quantificação para os ânions cátions estudados estão descritos na TABELA 7.

TABELA 7 - LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) PARA ANÁLISE IÔNICA.

Íons	LOQ (mg.L ⁻¹)
Fl ⁻	0,01
Cl ⁻	0,01
NO ₂ ⁻	0,01
NO ₃ ⁻	0,01
Br ⁻	0,01
PO ₄ ³⁻	0,01
SO ₄ ²⁻	0,01
Li ⁺	0,0005
Na ⁺	0,002
NH ₄ ⁺	0,004
Ca ²⁺	0,001
Mg ²⁺	0,002
K ⁺	0,002

FONTE: A autora (2025).

Para os ânions, o LOQ foi fixado em 0,010 mg.L⁻¹, valores abaixo desse limite foram reportados como <LOQ, sugerindo que o analito foi detectado, mas em uma concentração tão baixa que não pode ser quantificada com confiabilidade pelo método. De maneira similar, os cátions que apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos também foram reportados como <LOQ.

Vale mencionar que, antes da realização da análise cromatográfica, todas as amostras foram previamente filtradas utilizando filtros de membrana com porosidade de 0,45 µm, para a remoção de partículas em suspensão, com a finalidade de proteger o sistema cromatográfico e a integridade da coluna. Para a organização e tratamento inicial dos resultados obtidos neste estudo, foi utilizado o software *Microsoft Excel*[®], empregado para compilar os dados, as matrizes de espectroscopia, e preparar os conjuntos de informações que posteriormente foram analisados no *OriginPro*[®] 9.0, para a elaboração dos gráficos e cálculos de correlação de Pearson.

Os dados obtidos foram submetidos a uma análise estatística descritiva, incluindo a determinação dos valores máximos, mínimos, média aritmética e desvio padrão, além da verificação da distribuição normal. A avaliação da normalidade do conjunto amostral foi realizada como premissa para a aplicação de análises de correlação de Pearson, as quais também foram empregadas no presente estudo.

4.3.4 Avaliação da qualidade da água

As análises físico-químicas para nascente (LOP01), exutório (LOP02) e poço (LOP04) estão apresentadas na TABELA 8, de forma a englobar todos os resultados obtidos durante a campanha amostral, desde os resultados preliminares da Parte 1, já descrita anteriormente.

De modo a comparar os resultados obtidos com os valores máximos permitidos (VMP) na legislação vigente nacional e internacional, utilizou-se os critérios definidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), pela Resolução CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2008), pela Portaria GM/MS nº 888/2021 (BRASIL, 2021) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2017). Considerando a ausência de uma definição específica que permita classificar a nascente monitorada em categorias especiais, foi adotada uma abordagem comparativa utilizando os padrões de qualidade estabelecidos para rios de Classe 1, pelo fato de os critérios dessa Classe serem os mais restritivos dentro das normativas vigentes; para o exutório, adotou-se a Classe 2.

O pH apresentou valores com pouca variabilidade na maioria dos pontos. Na nascente ($6,11 \pm 0,20$), os resultados indicaram uma leve acidez com variações mínimas. No exutório ($7,59 \pm 0,09$), o pH foi próximo à neutralidade. De forma particular, em janeiro/2024, o pH do poço foi de 4,97, caracterizando um nível ainda mais ácido do que a média geral.

Conforme a Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) o pH para águas classificadas como Classe 1 e 2 deve situar-se entre 6,0 e 9,0. Dessa forma, tanto a nascente quanto o exutório estão em conformidade com os limites estabelecidos para essas categorias. Já no caso do poço, a Resolução CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2008), que regulamenta as diretrizes e o enquadramento das águas subterrâneas, não especifica valores para o pH. No entanto, considerando que se trata de um poço destinado ao consumo humano, aplica-se a Portaria GM/MS nº 888/2021, que recomenda um intervalo de pH entre 6,0 e 9,5 (BRASIL, 2021).

Adicionalmente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere valores de pH na faixa de 6,0 a 8,5 (OMS, 2017). Com base nessas referências, observa-se que o pH do poço não está de acordo com os limites máximos permitidos por essas normativas. Todavia, é importante destacar que o pH pode ser facilmente corrigido

por meio da adição controlada de agentes alcalinizantes, como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) ou carbonato de sódio (Na₂CO₃). Esses reagentes promovem a neutralização da acidez, elevando o pH para níveis compatíveis com os padrões de potabilidade.

De maneira semelhante aos resultados encontrados no poço, Costa, Oliveira e Valente (2018), ao avaliar a qualidade de águas provenientes de poços rasos, obtiveram valores de pH variando em torno de 5,4. No município de Caiçara, no estado do Rio Grande do Sul, Lazarotto et al. (2020) registraram valores de pH em poços rasos variando entre 5,2 e 6,3. Seben et al. (2021) identificaram uma faixa de pH entre 5,88 e 6,45 em suas análises. Por sua vez, Schneider et al. (2021) verificaram valores de pH que variaram de 4,0 a 8,2, em diferentes municípios do estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

Souza e Silva (2023) ao estudarem as nascentes do Rio Mogi-Guaçu, encontraram valores de pH que variaram entre 4,59 e 6,54, indicando uma acidez natural moderada, característica de áreas com cobertura vegetal nativa e solos ácidos. Durante o período de estiagem, os valores foram ligeiramente mais elevados, já durante o período chuvoso houve redução.

Garcia et al. (2018), ao estudarem a Bacia do Ribeirão das Pedras/SP, registraram valores de pH variando de 5,9 a 7,8 nas nascentes, ressaltando a influência exercida pela composição do solo e pela vegetação natural na qualidade da água. De forma semelhante, Galvan et al. (2020) avaliaram nascentes no estado de Santa Catarina e identificaram pH entre 5,8 e 7,2, atribuindo a acidificação da água principalmente ao uso de fertilizantes.

A temperatura da água manteve-se estável entre todos os pontos, com valores em torno de 21 °C. Na nascente (21,25 ± 1,14 °C) e no exutório (21,27 ± 1,76 °C), as variações foram ligeiramente maiores, enquanto no poço (21,51 ± 0,97 °C) houve maior estabilidade térmica. No estudo de Melo et al. (2024), a temperatura das águas das nascentes na bacia do Rio Coruripe foram monitoradas e apresentaram variações entre 22,1°C e 25,7°C, dependendo da estação. As temperaturas mais altas foram registradas em áreas com menor cobertura vegetal, onde a radiação solar incidiu diretamente sobre o curso d'água, enquanto áreas com mata ciliar preservada apresentaram temperaturas mais estáveis.

A condutividade elétrica (CE) apresentou valores mais elevados no exutório (63,40 ± 30,08 µS/cm). Os resultados indicaram possíveis variações que podem ter

sido influenciadas por eventos de maior precipitação ou pela presença de múltiplas fontes de contribuição ao longo do tempo. Na nascente os valores foram menores ($13,19 \pm 10,15 \mu\text{S/cm}$), embora tenha ocorrido variações ocasionais. Por sua vez, o poço ($8,29 \pm 0,69 \mu\text{S/cm}$) apresentou um ambiente estável e com baixa mineralização.

Tanto a Resolução CONAMA nº 375/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), quanto a CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2008) não estabelecem valores de referência para a CE em rios e poços, respectivamente. No entanto, a CE continua sendo um parâmetro importante, pois está relacionada diretamente com a concentração de íons dissolvidos na água. Segundo Libânio (2010), valores elevados de condutividade, próximos a $1000 \mu\text{S/cm}$, podem ser um indicativo de contaminação por efluentes de origem doméstica, que frequentemente contribuem para o aumento de íons dissolvidos, como cloretos e sódio, na água.

No estudo de Oliveira e Ramires (2019), os valores CE medidos em poços rasos no Assentamento Itamarati, em Ponta Porã/MS, apresentaram valores entre $2,50 \mu\text{S/cm}$ e $128,60 \mu\text{S/cm}$. Segundo os autores, essas variações foram diretamente influenciadas pelas condições hidrogeológicas, bem como pela concentração de sólidos totais dissolvidos (STD). A CE mais baixa, de $2,50 \mu\text{S/cm}$, foi observada em períodos de menor mineralização, indicando baixa concentração de íons dissolvidos. Já o valor mais elevado, de $128,60 \mu\text{S/cm}$, sugere maior contribuição de minerais solúveis ou possíveis fontes de contaminação localizadas.

Montovani (2021) menciona que a CE pode ser influenciada por fatores naturais e antrópicos. Durante períodos secos, há uma tendência de aumento nos valores devido à redução da vazão dos rios, que concentra os sais dissolvidos. Já nos períodos chuvosos, a maior vazão geralmente dilui os íons, reduzindo os valores de CE, embora eventos de lixiviação possam provocar aumentos. Além disso, a CE também pode ser afetada por fontes de poluição antrópica.

A cor aparente da água apresentou valor mais elevado na nascente ($76,25 \pm 53,85 \text{ uH}$), comparado aos demais pontos. O desvio padrão indicou maior variabilidade nos dados, que pode ser explicada pela ocorrência de maior volume de precipitação no mês de outubro/2023, podendo ter mobilizado grandes quantidades de matéria orgânica e sedimentos, intensificando a coloração da água, e deslocando as médias. No exutório ($29,0 \pm 9,38 \text{ uH}$), a cor foi mais uniforme, apresentando menor variabilidade em comparação a nascente. Já no poço, a cor ficou abaixo do limite de detecção do método utilizado (<LOQ).

A Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), determina que não deve haver presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos convencionais de tratamento, como coagulação, sedimentação e filtração, para rios Classe 1. No caso específico da nascente, foi observada uma cor média de 76,25 uH. Embora a resolução não especifique um valor máximo para a cor em águas de Classe 1, a presença de corantes de origem antrópica que não sejam removíveis por tratamento convencional é vedada. Dessa forma, a cor observada na nascente pode estar dentro dos padrões aceitáveis, desde que não seja decorrente de fontes antrópicas não tratáveis pelos métodos convencionais.

O exutório apresentou uma cor aparente média de 29 uH. Para águas de Classe 2, a resolução aplica as mesmas condições e padrões da Classe 1, com exceção de algumas especificidades que não alteram os critérios relacionados à cor. Portanto, o valor observado no exutório também se enquadra nos padrões estabelecidos pelas legislações vigentes.

De forma similar ao encontrado no presente estudo, Schneider et al. (2021), conduziram um estudo em dez municípios do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, e foram analisadas diferentes fontes de abastecimento hídrico, incluindo nascentes, poços rasos e poços profundos, em áreas urbanas e rurais. Os resultados para a cor aparente, nas nascentes, variaram entre <LOQ e 75,3 uH, indicando menor interferência antrópica direta, já nos poços rasos, a variação foi maior, variando de <LOQ a 458,74 uH.

Em relação à turbidez, a maior concentração foi registrada na nascente ($18,70 \pm 12,74$ NTU). No exutório ($8,45 \pm 6,61$ NTU), a turbidez apresentou menor variabilidade, sugerindo que os processos de sedimentação ao longo do fluxo contribuíram para a diminuição da quantidade de partículas em suspensão. No poço, a turbidez também ficou abaixo do limite de quantificação do método (<LOQ).

Considerando os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), que determina para rios de Classe 1 um limite de turbidez de até 40 NTU, e para rios de Classe 2, um limite máximo de 100 NTU, os resultados indicam que ambos os pontos monitorados estão em conformidade com os padrões regulatórios.

TABELA 8 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.

Variáveis	Unidade	LOP01				LOP02				LOP04						
		out/23	jan/24	abr/24	jul/24	Média ± Erro.P	out/23	jan/24	abr/24	jul/24	Média ± Erro.P	out/23	jan/24	abr/24	jul/24	Média ± Erro.P
Precipitação (mm)		78,5	28,2	11,9	0	N/A	78,5	28,2	11,9	0	N/A	78,5	28,2	11,9	0	N/A
pH		6,33	6,11	6,15	5,85	6,11±0,20	7,61	7,52	7,52	7,71	7,59±0,09	6,19	4,97	5,96	5,11	5,56±0,61
Temp.	°C	21,39	22,56	21,25	19,78	21,25±1,14	21,87	22,28	22,28	18,64	21,27±1,76	21,01	22,93	21,25	20,83	21,51±0,97
CE	µS/cm	28,29	9,09	9,09	6,3	13,19±10,15	36,23	89,44	89,44	38,49	63,40±30,08	7,84	8,83	7,56	8,91	8,29±0,69
Cor	uH	131	86	86	<LOQ	76,25±53,85	43	25	25	23	29,0±9,38	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Turbidez	NTU	17,8	28	28	<LOQ	18,70±12,74	16	2,9	2,9	12	8,45±6,61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
STD	mg.L ⁻¹	45	3	3	3	13,50±21,0	30	46	46	21	35,75±12,39	6	5	5	3,00	4,75±1,26
Nitrato	mg.L ⁻¹	16,13	<LOQ	0,076	0,064	23,07±36,09	5,57	6,6	1,69	0,628	3,62±2,91	<LOQ	<LOQ	0,198	0,126	0,09±0,09
NTotal	mg.L ⁻¹	2,48	<LOQ	0,147	2,68	1,45±1,31	1,35	5,4	7,955	2,46	4,29±2,98	<LOQ	<LOQ	0,114	1,29	0,55±0,51
COD	mg.L ⁻¹	2,46	1,59	0,88	0,49	2,34±1,53	4,37	1,59	2,677	1,691	2,58±1,29	1,87	0,54	1,227	0,56	1,05±0,63
DQO	mg.L ⁻¹	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	x	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	x	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	x
A₂₈₅/COD	L.g ⁻¹	7,84	1,5	4,42	35,1	12,22±15,48	10,29	4,4	21,93	20,58	14,30±8,40	0,37	1,86	3,67	30,36	9,07±14,26
SUVA₂₅₄	L(mg.m ⁻¹)	6,72	0,73	0,41	0,86	2,18±3,03	18,14	2,5	21,95	6,93	12,38±9,17	0,37	0,08	0,69	0,92	0,52±0,37

FONTE: A autora (2025). *Nota: <LOQ: Abaixo do limite de quantificação do método. N/A: Não se aplica; Desv.P: Desvio Padrão; Temp.: Temperatura; CE: Condutividade elétrica; STD: Sólidos totais dissolvidos; NTtotal: Nitrogênio total. COD: Carbono orgânico dissolvido.

Silva (2013), ao estudar rios e ribeirões da porção leste do Quadrilátero Ferrífero/MG, encontrou valores de turbidez variando em 0,35 NTU a 37 NTU. Em rios com maior fluxo, os valores médios de turbidez permaneceram em torno de 5 NTU, demonstrando maior capacidade de transporte e menor deposição de partículas. Nas nascentes, o estudo de Schneider et al. (2021) registrou valores de turbidez variando entre 0,5 e 63,1 NTU, com algumas amostras ultrapassando os limites máximos estabelecidos pelas diretrizes brasileiras e da Organização Mundial da Saúde (5 NTU para água potável). Segundo os autores, esse aumento foi atribuído à maior exposição das nascentes a fontes de contaminação superficial.

Os sólidos totais dissolvidos (STD) foram mais elevados no exutório ($35,75 \pm 12,39 \text{ mg.L}^{-1}$). Na nascente ($13,50 \pm 21,0 \text{ mg.L}^{-1}$), as concentrações apresentaram alta variabilidade, sugerindo contribuições episódicas de sólidos dissolvidos. No poço ($4,75 \pm 1,26 \text{ mg.L}^{-1}$), os STD as concentrações foram baixas e com menor variação.

Conforme a Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), o VMP para STD em rios classificados como Classe 1 e 2 é de 500 mg.L^{-1} . Logo, tanto a nascente quanto o exutório encontram-se em conformidade. Por sua vez, a Resolução CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2008) estabelece que águas subterrâneas destinadas ao consumo humano devem apresentar um VMP de até 1.000 mg.L^{-1} . Já a Portaria GM/MS nº 888/2021 (BRASIL, 2021) adota um limite para STD também em até 500 mg.L^{-1} . Adicionalmente, as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2017) determina que os valores permaneçam abaixo de 600 mg.L^{-1} , faixa considerada ideal. Diante disso, todos os pontos monitorados apresentaram concentrações de STD dentro dos limites estabelecidos.

No estudo de Oliveira e Ramires (2019), os valores de STD medidos em poços rasos no Assentamento Itamarati, em Ponta Porã/MS, variaram entre $2,80 \text{ mg.L}^{-1}$ e $86,40 \text{ mg.L}^{-1}$. Segundo os autores, áreas com maior presença de atividades agrícolas ou pecuárias registraram valores mais elevados de STD, sugerindo maior mineralização devido à lixiviação de nutrientes, enquanto poços localizados em regiões com menor interferência antrópica apresentaram os menores valores. Além disso, períodos chuvosos contribuíram para a diluição dos sólidos dissolvidos, enquanto os períodos secos favoreceram maior concentração de minerais na água.

De forma similar ao presente estudo, Souza e Silva (2023), avaliaram o STD nas nascentes do Rio Mogi-Guaçu/MG. Os valores de STD variaram entre 12 mg.L^{-1}

e 36 mg.L⁻¹, evidenciando um gradiente de aumento nos pontos mais a jusante das nascentes e durante o período chuvoso. Segundo os autores, esse aumento foi atribuído ao maior carreamento de íons e minerais provenientes do solo para o curso d'água, intensificado pelas atividades agrícolas predominantes na região.

No estudo de Berlanda et al. (2021) realizado na bacia hidrográfica do rio Desquite/SC, os valores de STD em áreas rurais variaram entre 5 mg.L⁻¹ e 80 mg.L⁻¹, indicando baixa concentração de sais dissolvidos. Segundo os autores, esses valores foram associados à presença de vegetação nativa e ao uso moderado de insumos agrícolas, que contribuíram para a proteção da bacia. Além disso, os autores mencionam que as áreas rurais apresentaram uma melhor qualidade geral da água, com menores índices de mineralização e menor impacto por efluentes.

A concentração de nitrato na nascente ($23,07 \pm 36,09$ mg.L⁻¹) foi a mais elevada entre os pontos analisados, apresentando também uma alta variabilidade nos dados. No mês de outubro/2023, especificamente, a concentração foi de 16,13 mg.L⁻¹, enquanto nos demais meses os valores variaram de 0,064 mg.L⁻¹ a <LOQ. Esse evento, caracterizado por um grande volume de precipitação, provavelmente transportou compostos ricos em nitrogênio para a nascente, resultando em valores deslocados da média e do desvio padrão, mais elevados em relação ao comportamento habitual da nascente. No exutório ($3,62 \pm 2,91$ mg.L⁻¹) as concentrações foram menores, com baixa variação. Já no poço ($0,09 \pm 0,09$ mg.L⁻¹), a concentração de nitrato foi baixa e praticamente constante ao longo do tempo, com alguns episódios apresentando concentrações abaixo do limite de quantificação (<LOQ), especialmente nos meses de outubro/2023 e janeiro/2024.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), que determina para rios de Classe 1 e Classe 2 um limite máximo de 10 mg.L⁻¹ de nitrato (em termos de nitrogênio), os resultados indicaram que o exutório permaneceu dentro dos limites ao longo de todo o período de monitoramento, conforme suas classificações. Já a nascente, as concentrações de nitrato também se mantiveram dentro do limite na maior parte dos meses analisados, com exceção de outubro/2023, quando houve um valor que ultrapassou o máximo permitido (16,13 mg.L⁻¹). Sugere-se que esse evento pode estar relacionado a uma descarga momentânea de compostos nitrogenados, mobilizados por um elevado volume de precipitação registrado no período.

Para as amostras de água subterrânea, o limite máximo permitido (VMP) para nitrato é também estabelecido em 10 mg.L^{-1} pelas principais normativas aplicáveis: a Resolução CONAMA nº 396 e a Portaria GM/MS nº 888/2021 (BRASIL, 2021). As diretrizes da OMS (2017) mencionam um VMP para o nitrato de até 11 mg.L^{-1} . Logo, o poço também se encontra de acordo com as diretrizes vigentes.

Yu et al. (2020) investigaram o nitrato em águas subterrâneas utilizadas como fonte de abastecimento em áreas rurais de Yantai, China, entre 2015 e 2018. Os níveis de nitrato variaram de $0,075$ a $166,4 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo que 63,3% das amostras ultrapassaram o limite de 11 mg.L^{-1} estabelecido pela OMS. As concentrações encontradas foram associadas principalmente ao uso intensivo de fertilizantes químicos e à interação com o solo e as rochas geológicas da região.

De forma semelhante, Seben et al. (2021) investigaram as concentrações de nitrato em nascentes, próximas a áreas de cultivo, no estado do Rio Grande do Sul. Em áreas destinadas ao cultivo de soja os níveis de nitrato atingiram $2,11 \pm 0,62 \text{ mg.L}^{-1}$. Por sua vez, Schneider (2022) avaliou concentrações de nitrato em poços rasos localizados em áreas agrícolas, considerando o impacto das práticas de manejo do solo e de cultivo. Os resultados apontaram concentrações significativamente baixas, com uma média de $0,013 \text{ mg/L}$, demonstrando um menor impacto das atividades agrícolas nas águas subterrâneas dessas áreas.

O nitrogênio total (NT) seguiu tendência semelhante ao nitrato. As concentrações foram mais altas no exutório ($4,29 \pm 2,98 \text{ mg.L}^{-1}$) e na nascente ($1,45 \pm 1,31 \text{ mg.L}^{-1}$). Já no poço ($0,55 \pm 0,51 \text{ mg.L}^{-1}$), o NT foi menor, apresentando episódios de concentrações abaixo do limite de quantificação do método utilizado. A Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), e a Resolução CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2008) não estabelecem valores máximos permitidos (VMP) para NT nas águas superficiais ou subterrâneas. No entanto, essas normativas incluem limites para formas específicas de nitrogênio, como nitrato e nitrito, que são derivados do nitrogênio total.

Dutt e Sharma (2022) avaliaram nascentes em Bhaderwah, Índia, e encontraram concentrações de NT que variaram de $1,1$ a $3,6 \text{ mg.L}^{-1}$, com os níveis mais elevados registrados em nascentes próximas a áreas urbanas e agrícolas, devido à infiltração de esgoto doméstico e fertilizantes. Lemm et al. (2021) investigaram rios em mais de 50.000 sub-bacias hidrográficas na Europa, encontrando concentrações de NT entre $2,0$ e $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$, com os valores mais elevados em áreas

agrícolas intensivas. Shen et al. (2020), em rios e córregos nos Estados Unidos, relataram concentrações de NT variando de 0,8 a 15,3 mg.L⁻¹, com os valores mais altos associados a áreas agrícolas e impactos sazonais que amplificam a lixiviação de nutrientes.

Soldatova et al. (2021) investigaram o ciclo do nitrogênio em águas subterrâneas rasas na área do Lago Poyang, China, predominantemente agrícola. As concentrações de NT nas águas subterrâneas variaram de 0,5 a 4,7 mg.L⁻¹, com níveis mais altos registrados no início da temporada agrícola. O estudo identificou que compostos orgânicos de nitrogênio no solo são transformados em nitrato pela ação de nitrificantes antes de atingir os aquíferos.

Liang et al. (2020) conduziram um estudo na Bacia do Rio Yangtze, na China, investigando o enriquecimento de NT em poços rasos. As amostras foram coletadas em áreas agrícolas e urbanas, avaliando como as condições hidrogeológicas e redox afetam a distribuição de compostos nitrogenados. As concentrações de NT variaram de 2,5 a 8,9 mg.L⁻¹, sendo os valores mais altos observados em períodos de maior recarga hídrica, quando o nitrato é lixiviado para os aquíferos devido ao uso intensivo de fertilizantes.

O carbono orgânico dissolvido (COD) apresentou concentração maior na nascente ($2,34 \pm 1,53$ mg.L⁻¹) e no exutório ($2,58 \pm 1,29$ mg.L⁻¹), enquanto no poço ($1,05 \pm 0,63$ mg.L⁻¹) os valores foram menores e menos variáveis. A Resolução CONAMA nº 357/2005, alterada pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), e a Resolução CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2021) também não estabelecem valores máximos permitidos (VMP) para COD nas águas superficiais ou subterrâneas.

Connolly et al. (2020) estudaram rios ao longo da costa do Mar de Beaufort, no Alasca, encontrando concentrações de COD entre 5 e 15 mg.L⁻¹. Ditzel, Spill e Gassmann (2024) também analisaram o COD em uma bacia agrícola, na Alemanha. Foram realizados monitoramentos de alta resolução, para avaliar as concentrações de COD e sua qualidade durante eventos de precipitação. As concentrações de COD variaram entre 1,58 mg.L⁻¹ e 4,98 mg.L⁻¹, sendo mais elevadas durante eventos de maior precipitação. O estudo identificou que o uso do solo e a duração dos eventos de precipitação pluviométrica foram fatores que desencadearam o transporte e a variação na qualidade do COD.

O estudo de Wildhaber et al. (2012) analisou o comportamento do COD em rios durante eventos de alto fluxo, demonstrando os efeitos da diluição e das novas

entradas de matéria orgânica no sistema. Foi observado que, durante períodos de alto fluxo, a concentração de COD tende a diminuir devido ao aumento do volume de água, que dilui a matéria orgânica. Segundo os autores, eventos de intensa precipitação introduzem fontes adicionais de COD, especialmente em áreas com forte influência de escoamento agrícola. Esse aporte de matéria orgânica alóctone pode gerar picos momentâneos de COD, embora o efeito geral da diluição prevaleça.

De maneira similar aos resultados encontrados no presente estudo, Goody e Hinsby (2008) destacaram a importância do COD como um componente chave na biogeoquímica de águas subterrâneas. As concentrações de COD analisadas variaram de 0,2 a 58,9 mg.L⁻¹, com uma mediana de 2,2 mg.L⁻¹ em aquíferos da União Europeia. Além disso, o estudo evidenciou que o COD é uma variável importante na avaliação das condições redox em aquíferos, já que serve como um doador de elétrons nos processos de redução química e biológica. A disponibilidade de COD influencia a atividade microbiana e, conseqüentemente, a evolução dos gradientes redox, controlando a redução de compostos como nitratos, sulfatos e metais traço.

Saccò et al. (2020) analisaram o COD em um aquífero na Austrália, investigando como as concentrações e a composição do COD variam em resposta aos regimes de precipitação. Os autores, encontraram concentrações de COD maiores durante períodos de alta precipitação, com valores que variaram de $0,39 \pm 0,21$ mg.L⁻¹ em condições de baixa precipitação para $1,94 \pm 0,75$ mg.L⁻¹ em períodos de alta precipitação. O estudo mostrou que a recarga das águas subterrâneas por meio de infiltração pluvial promoveu mudanças na qualidade e na origem do COD, com uma maior contribuição de compostos microbianos e autóctônicos durante períodos chuvosos.

No estudo de McDonough et al. (2020), foram analisadas concentrações de COD em diferentes aquíferos na Austrália, abrangendo sistemas costeiros, aluviais e de rocha fraturada. As concentrações médias de COD variaram entre 1,0 mg.L⁻¹ e 8,0 mg.L⁻¹, com valores mais elevados registrados em aquíferos costeiros associados a influências de matéria orgânica sedimentar rica, enquanto concentrações menores foram encontradas em aquíferos interiores de clima semiárido, com menor entrada de matéria orgânica recente.

Em todas as amostras de água coletadas nos diferentes pontos de monitoramento, os resultados das análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) apresentaram concentrações inferiores ao limite de quantificação (<LOQ) do método

utilizado, o qual apresenta um intervalo de quantificação de 0 a 100 mg.L⁻¹ para DQO abaixo de 100 mg.L⁻¹. Águas subterrâneas captadas em poços geralmente passam processos naturais de filtração no solo, resultando na redução da matéria orgânica (Kolehmainen et al., 2007; Maeng et al., 2021). Esse processo frequentemente leva a valores de DQO muito baixos. De maneira similar, nascentes localizadas em áreas preservadas ou com mínima interferência humana tendem a apresentar baixa carga orgânica. Adicionalmente, a alta vazão observada no exutório pode ter favorecido processos de diluição, contribuindo para a redução das concentrações de matéria orgânica e outros compostos (Haider et al., 2013).

As TABELAS 9, 10 e 11 descrevem os resultados da correlação de Pearson para todos os pontos analisados. Adotou-se um nível de significância de 95%.

TABELA 9 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO PARA NASCENTE (LOP01).

Parâmetro	pH	T°	CE ¹	Cor	Turb ²	STD ³	Ni ⁴	NT ⁵	COD ⁶	A ₂₈₅	SUVA ₂₅₄
pH	1,00										
T°	0,61	1,00									
CE ¹	0,82	0,20	1,00								
Cor	0,99*	0,70	0,77	1,00							
Turb ²	0,63	0,87	0,08	0,70	1,00						
STD ³	0,74	0,08	0,99*	0,68	-0,05	1,00					
Ni ⁴	0,31	0,02	-0,06	0,28	0,50	-0,13	1,00				
NT ⁵	-0,19	-0,65	0,41	-0,27	-0,87	0,52	-0,58	1,00			
COD ⁶	-0,93	-0,62	-0,58	-0,93*	-0,80	-0,48	-0,61	0,48	1,00		
A ₂₈₅ /COD	-0,79	-0,91	-0,31	-0,85	-0,97*	-0,19	-0,39	0,72	0,87	1,00	
SUVA ₂₅₄	0,71	0,07	0,98*	0,64	-0,09	1,00*	-0,19	0,56	-0,43	-0,15	1,00

FONTES: A autora (2025). Nota: *Existe correlação significativa para o nível de significância de p<0,05.

¹ Condutividade elétrica; ² Turbidez; ³ Sólidos totais dissolvidos; ⁴ Nitrato; ⁵ Nitrogênio total; ⁶ Carbono orgânico dissolvido.

TABELA 10 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO PARA EXUTÓRIO (LOP02).

Parâmetro	pH	T°	CE ¹	Cor	Turb ²	STD ³	Ni ⁴	NT ⁵	COD ⁶	A ₂₈₅	SUVA ₂₅₄
pH	1,00										
T°	-0,93	1,00									
CE ¹	-0,88	0,64	1,00								
Cor	0,05	0,32	-0,52	1,00							
Turb ²	0,75	-0,46	-0,98*	0,69	1,00						
STD ³	-0,99*	0,86	0,95	-0,21	-0,85	1,00					
Ni ⁴	-0,50	0,66	0,19	0,50	-0,03	0,40	1,00				
NT ⁵	-0,76	0,50	0,93	-0,59	-0,93	0,84	-0,15	1,00			
COD ⁶	-0,02	0,37	-0,43	0,94	0,60	-0,13	0,27	-0,38	1,00		
A ₂₈₅ /COD	0,36	-0,48	-0,14	-0,36	0,03	-0,30	-0,97*	0,23	-0,07	1,00	
SUVA ₂₅₄	-0,21	0,36	-0,03	0,44	0,14	0,13	-0,25	0,21	0,73	0,49	1,00

FONTES: A autora (2025). Nota: *Existe correlação significativa para o nível de significância de p<0,05.

¹ Condutividade elétrica; ² Turbidez; ³ Sólidos totais dissolvidos; ⁴ Nitrato; ⁵ Nitrogênio total; ⁶ Carbono orgânico dissolvido.

TABELA 11 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO PARA POÇO (LOP04).

Parâmetro	pH	T°	CE ¹	STD ²	Ni ³	NT ⁴	COD ⁵	A ₂₈₅ /COD	SUVA ₂₅₄
pH	1,00								
T°	-0,54	1,00							
CE ¹	-0,94	0,38	1,00						
STD ²	0,67	0,23	-0,65	1,00					
Ni ³	0,14	-0,47	-0,34	-0,45	1,00				
NT ⁴	-0,55	-0,36	0,73	-0,84	0,03	1,00			
COD ⁵	0,96*	-0,46	-0,83	0,75	-0,13	-0,50	1,00		
A ₂₈₅ /COD	-0,50	-0,46	0,58	-0,95*	0,37	0,94	-0,55	1,00	
SUVA ₂₅₄	0,08	-0,81	-0,06	-0,69	0,78	0,55	-0,09	0,77	1,00

FONTE: A autora (2025). Nota: *Existe correlação significativa para o nível de significância de $p < 0,05$.

¹ Condutividade elétrica; ² Sólidos totais dissolvidos; ³ Nitrato; ⁴ Nitrogênio total; ⁵ Carbono orgânico dissolvido.

Na nascente, o pH apresentou correlação positiva com a cor ($r = 0,99$, $p < 0,05$). No exutório, o pH mostrou uma correlação negativa com a temperatura ($r = -0,93$, $p < 0,05$). No poço, o pH apresentou uma correlação negativa com a CE ($r = -0,94$, $p < 0,05$), sugerindo que o aumento da concentração de íons dissolvidos pode estar associado à acidificação do sistema. Além disso, a correlação positiva entre o pH e o COD ($r = 0,96$, $p < 0,05$) sugere que a matéria orgânica dissolvida pode estar mais relacionada a condições de pH mais alcalino.

A CE apresentou padrões distintos entre os pontos de coleta. Na nascente, a CE foi verificada uma correlação positiva com o índice SUVA₂₅₄ ($r = 0,98$, $p < 0,05$), sugerindo que compostos aromáticos da matéria orgânica podem estar contribuindo no aumento da concentração de íons dissolvidos. No exutório, a CE apresentou uma correlação positiva com os sólidos totais dissolvidos (STD) ($r = 0,94$, $p < 0,05$). Por outro lado, a correlação negativa entre CE e turbidez ($r = -0,98$, $p < 0,05$) sugere que, em condições de maior turbidez, partículas suspensas podem reduzir a concentração de íons dissolvidos na fase aquosa. Já no poço, a CE teve uma correlação negativa com o pH ($r = -0,94$, $p < 0,05$).

O COD demonstrou associações com parâmetros ópticos e sólidos dissolvidos. Na nascente, a correlação positiva entre COD e o índice A₂₈₅/COD ($r = 0,87$, $p < 0,05$) evidencia a presença de compostos cromóforos que absorvem luz na faixa de 285 nm. No exutório, o COD apresentou correlação moderada com a turbidez ($r = 0,60$, $p < 0,05$), sugerindo que uma fração do COD pode estar associada à matéria orgânica particulada em suspensão. Além disso, houve uma correlação positiva entre SUVA₂₅₄ e COD ($r = 0,73$, $p < 0,05$). No poço, o COD teve correlação positiva com o pH ($r = 0,96$, $p < 0,05$) e com os STD ($r = 0,75$, $p < 0,05$).

Na nascente, os índices de MO: $SUVA_{254}$ ($2,18 \pm 3,03$) e A_{285}/COD ($12,22 \pm 15,48$) exibiram variabilidade, que pode estar atribuído à mobilização de compostos aromáticos durante eventos de alta precipitação, que intensificam o aporte de matéria orgânica natural. Esses índices também apresentaram forte correlação com a CE ($r=0,98$, $p<0,05$). No exutório, $SUVA_{254}$ ($12,38 \pm 9,17$) e A_{285}/COD ($14,30 \pm 8,40$) tiveram menor variabilidade. No poço, os índices foram mais baixos ($SUVA_{254} = 0,52 \pm 0,37$; $A_{285}/COD = 9,07 \pm 14,26$), demonstrando uma menor presença de compostos aromáticos, característica de águas subterrâneas que sofrem filtração natural.

Os STD apresentaram associações com a CE em todos os pontos de coleta. Na nascente, os STD tiveram correlação positiva com $SUVA_{254}$ ($r=0,99$, $p<0,05$). No exutório, houve correlação positiva entre STD e CE ($r=0,94$, $p<0,05$). No poço, os STD apresentaram uma correlação negativa com o índice A_{285}/COD ($r=-0,95$, $p<0,05$).

Na nascente, a turbidez apresentou uma correlação negativa com o índice A_{285}/COD ($r= -0,97$, $p<0,05$). No exutório, uma correlação positiva entre turbidez e COD ($r=0,60$, $p<0,05$) sugere que uma fração significativa da matéria orgânica está associada a partículas em suspensão. No poço, tanto a turbidez quanto a cor não foram analisadas na correlação, pois apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação (<LOQ).

4.3.5 Análise espectroscópica de UV-Vis e indicadores de matéria orgânica

A técnica espectroscópica aplicada na análise dos dados foi descrita anteriormente, na seção 2.3.5. Os índices calculados foram o A_{285} , $SUVA_{254}$, relação dos índices A_{250}/A_{365} e A_{300}/A_{400} . Os resultados encontrados no cálculo dos indicadores de absorvância estão descritos na TABELA 12.

Através dos resultados obtidos, verificou-se que durante períodos de maior precipitação (outubro/23), os valores de A_{285}/COD ($7,84 \text{ L.g}^{-1}$) e $SUVA_{254}$ ($6,72 \text{ L(mg.m)}^{-1}$), na nascente, indicaram a predominância de uma matéria orgânica refratária com contribuição de compostos aromáticos. À medida que a precipitação diminuiu (janeiro/24), os indicadores também diminuíram, com A_{285}/COD reduzindo para $1,50 \text{ L.g}^{-1}$ e $SUVA_{254}$ para $0,73 \text{ L(mg.m)}^{-1}$, indicando uma MOD mais lábil e menos complexa. Contudo, mesmo nos meses de redução da precipitação, a MOD na nascente permaneceu predominantemente autóctone.

Entretanto, no mês de julho/24, caracterizado pela ausência de precipitação, observou-se uma mudança, com a MOD passando a ser predominantemente

alóctone. Essa alteração pode estar relacionada à maior contribuição de compostos previamente acumulados na paisagem e transportados por escoamentos pontuais, mesmo em condições de menor precipitação. A elevação dos valores de A_{285}/COD ($35,1 \text{ L.g}^{-1}$) e A_{250}/A_{365} (2,36) nesse período sugere a presença de substâncias mais complexas, possivelmente oriundas de material orgânico previamente depositado na superfície ou transportado a partir de áreas adjacentes à nascente. Além disso, o aumento atípico da razão $SUVA_{254}$ ($0,86 \text{ L(mg.m)}^{-1}$), mesmo que ainda em uma faixa indicativa de compostos lábeis, aponta para uma possível mudança no tipo de carbono presente, com maior proporção de estruturas parcialmente aromáticas.

O índice A_{250}/A_{365} apresentou valores mais altos em outubro/23 (5,78), demonstrando a predominância de moléculas menores e uma MOD lábil e autóctone. À medida que a precipitação diminuiu, os valores diminuíram (2,36) em julho/24. O comportamento do índice A_{300}/A_{400} foi similar, com valores iniciais de 4,94 em outubro/23, indicando uma MOD mais simples e lábil, e uma redução para 2,56 em julho/24, reforçando a presença de compostos mais refratários.

TABELA 12 - CÁLCULO DOS INDICADORES DE MATÉRIA ORGÂNICA.

Indicador	LOP01 (Nascente)				LOP02 (Exutório)				LOP04 (Poço)			
	Out ¹	Jan ²	Abr ²	Jul ²	Out ¹	Jan ²	Abr ²	Jul ²	Out ¹	Jan ²	Abr ²	Jul ²
Precipit. (mm)	78,5	28,2	11,9	0	78,5	28,2	11,9	0	78,5	28,2	11,9	0
A_{285}/COD (L.g^{-1})	7,84 Au ³	1,50 Au	4,42 Au	35,1 Al ⁴	10,2 Au	4,40 Au	21,9 Al	20,5 Al	0,37 Au	1,86 Au	3,67 Au	30,3 Au
$SUVA_{254}$ L(mg.m)^{-1}	6,72 Ref ⁵	0,73 Láb ⁶	0,41 Láb	0,86 Láb	18,1 Ref	2,50 Láb	21,9 Ref	6,93 Ref	0,37 Láb	0,08 Láb	0,69 Láb	0,92 Láb
A_{250}/A_{365}	5,78	7,3	3	2,36	10,8	89,0	3,74	2,67	1	0,7	2,33	2,13
A_{300}/A_{400}	4,94	0,4	2,62	2,56	19,7	7,8	2,84	2,43	0,05	0,1	1,65	2,9

FONTE: A autora (2025). Nota: ¹ Outubro/2023; ² Janeiro-Abril-Junho/2024; ³ Autóctone; ⁴ Alóctone; ⁵ Refratário; ⁶ Lábil.

No exutório, os períodos de maior precipitação resultaram em valores mais elevados para ambos os indicadores, com A_{285}/COD ($10,29 \text{ L.g}^{-1}$) e $SUVA_{254}$ ($18,14 \text{ L(mg.m)}^{-1}$), indicando uma MOD refratária de fontes alóctones. Durante o período de menor precipitação, os valores de A_{285}/COD e $SUVA_{254}$ reduziram para $4,40 \text{ L.g}^{-1}$ e $2,50 \text{ L(mg.m)}^{-1}$, respectivamente, demonstrando uma MOD mais lábil e com menor

contribuição de compostos refratários. Em abril e julho/24, os indicadores voltaram a aumentar.

Em abril, mesmo com baixos volumes de precipitação (11,9 mm), os valores de $SUVA_{254}$ ($21,9 \text{ L(mg.m)}^{-1}$) e A_{285}/COD ($21,9 \text{ L.g}^{-1}$) indicam a presença de matéria orgânica refratária, possivelmente associada ao acúmulo e à lenta decomposição de material vegetal oriundo de áreas agrícolas. Já em julho, mesmo na ausência de precipitação, a manutenção de valores altos para ambos os indicadores ($SUVA_{254} = 6,93 \text{ L(mg.m)}^{-1}$ e $A_{285}/\text{COD} = 20,5 \text{ L.g}^{-1}$) reforça essa tendência. Essa persistência de características refratárias pode estar relacionada à presença de cargas difusas que favorecem o aporte contínuo de substâncias de origem alóctone, mesmo em períodos sem chuva. Além disso, o exutório representa a integração de todas as contribuições ao longo da bacia hidrográfica, o que pode amplificar os sinais de processos de acúmulo e liberação de matéria orgânica provenientes tanto de fontes pontuais quanto difusas.

O índice A_{250}/A_{365} atingiu o valor mais elevado em janeiro/24 (89,0). Contudo, em julho/24, o índice reduziu para 2,67, apontando para uma MOD mais refratária e de maior complexidade estrutural. O índice A_{300}/A_{400} também variou, alcançando o maior valor em outubro/23 (19,74), indicando moléculas menores e lábeis, e diminuindo para 2,43 em julho/24, apresentando uma transição para uma MOD mais complexa e refratária.

No poço (LOP04), a influência da precipitação foi menor no período de maior precipitação, comparado aos demais pontos, com valores de A_{285}/COD em torno de $0,37 \text{ L.g}^{-1}$ e $SUVA_{254}$ com $0,37 \text{ L(mg.m)}^{-1}$, caracterizando uma matéria orgânica dissolvida lábil e predominantemente autóctone, com pouca interferência de fontes externas. Durante os períodos de menor precipitação, ambos os indicadores apresentaram aumentos progressivos, atingindo os maiores valores em julho/24 ($A_{285}/\text{COD} = 30,36 \text{ L.g}^{-1}$ e $SUVA_{254} = 0,92 \text{ L(mg.m)}^{-1}$).

Os indicadores do poço apresentaram valores baixos ao longo de todo o período, com uma MOD predominantemente autóctone e de menor complexidade estrutural. O índice A_{250}/A_{365} variou de 1,0 em outubro/23 para 2,13 em julho/24, caracterizando uma leve transição para moléculas de maior peso molecular e maior complexidade. De forma semelhante, o índice A_{300}/A_{400} apresentou valores baixos em outubro/23 (0,05), indicando moléculas lábeis, e aumentou para 2,9 em julho/24, sugerindo uma maior presença de compostos alóctones.

O'Driscoll et al. (2020) investigaram a dinâmica da matéria orgânica presente na água subterrânea de uma região cárstica, examinando como essa é influenciada pela infiltração de águas provenientes da superfície, sobretudo durante períodos mais chuvosos. O estudo analisou os eventos de precipitação na transferência de compostos orgânicos, que migram da superfície para o aquífero, resultando em um aumento de MO na água subterrânea.

McDonough et al. (2020) ao estudarem as características do COD em diferentes ambientes hidrogeológicos na Austrália, observaram que compostos refratários predominaram em aquíferos profundos ou de fluxo lento, devido à baixa biodegradabilidade e à origem antiga da matéria orgânica. Em contrapartida, compostos lábeis, como proteínas e carboidratos, são mais abundantes em aquíferos rasos ou em áreas com alta recarga, onde há maior influência de fontes recentes de matéria orgânica. Além disso, os autores discutiram a presença de compostos microbianos no COD, associados à intensa atividade biológica em zonas de transição ou de recarga.

Ding et al. (2025), ao investigarem as interações entre águas superficiais e subterrâneas na bacia do Rio Shaying, na China, concentraram-se em um aquífero raso com profundidade inferior a 50 metros. Segundo os autores, a recarga de água do rio favoreceu a liberação de substâncias húmicas terrestres, mais estáveis, nas proximidades do rio, enquanto componentes microbianos e proteicos, caracterizados por maior mobilidade, foram transportados para regiões mais distantes no aquífero. Os autores concluíram que a recarga fluvial não apenas alterou a composição química da MOD, mas também estimulou a atividade microbiana ao introduzir compostos biodegradáveis.

Leithold et al. (2017) realizaram coletas na bacia do Rio Iguaçu/PR, e aplicaram a técnica de UV-Vis para caracterização da MOD. Os autores encontraram valores do índice $SUVA_{254}$ variando entre 0,87 e 2,53 $L(mg.m)^{-1}$, indicando uma predominância de fontes aquagênicas. Já o índice A_{285}/COD variou de 7,17 a 16,86 $L.g^{-1}$, apontando para a presença de matéria orgânica pedogênica, especialmente em áreas menos urbanizadas.

Kozak et al. (2021) ao estudarem a bacia do Rio Barigui/PR, utilizaram técnicas espectroscópicas para analisar a dinâmica da MOD durante eventos de chuva. Foram encontrados valores de $SUVA_{254}$ em torno de 2,11 $L(mg.m)^{-1}$, indicando menor aromaticidade e uma predominância de compostos lábeis. O índice A_{285}/COD

apresentou valores de 15,43 L.g⁻¹, apontando uma maior proporção de compostos refratários associados à erosão do solo. Adicionalmente, os índices A_{250}/A_{365} (4,48) e A_{300}/A_{400} (4,15) indicaram a presença de compostos aromáticos. Os autores sugerem que a MOD transportada por enxurradas possui características mistas, derivadas tanto de fontes alóctones quanto autóctones.

Dong e Zhou (2024) analisaram a MOD em sistemas cársticos utilizando índices espectroscópicos de UV-Vis, como A_{250}/A_{365} e A_{300}/A_{400} e $SUVA_{254}$. O índice A_{250}/A_{365} apresentou valores mais baixos durante a estação chuvosa, sugerindo a predominância de compostos de maior peso molecular transportados pelo aumento do fluxo hídrico e pela infiltração de material orgânico terrestre. O índice A_{300}/A_{400} foi maior na estação seca, indicando uma menor contribuição de compostos aromáticos e maior proporção de compostos alifáticos. Já o $SUVA_{254}$ foi mais alto durante a estação chuvosa, sugerindo uma maior concentração de compostos aromáticos na MOD, associados à lixiviação de material vegetal e solo rico em carbono orgânico.

Portanto, através da análise dos índices de matéria orgânica, na nascente (LOP01), observou-se predominância de matéria orgânica autóctone em períodos de maior precipitação, enquanto nos períodos de menor precipitação houve maior contribuição de matéria alóctone. No poço (LOP04), os valores foram consistentemente baixos, sugerindo matéria orgânica autóctone. Por outro lado, o exutório (LOP02) apresentou maior variabilidade nos índices, com predominância de matéria orgânica alóctone em períodos de menor precipitação.

Dessa forma, fica evidente que, em termos de matéria orgânica, a nascente e o poço compartilham características e origens semelhantes, refletindo uma predominância de fontes autóctones e menor influência de processos externos. Por outro lado, o exutório apresentou maior variabilidade, demonstrando uma maior contribuição de fontes alóctones e uma maior sensibilidade às mudanças nas condições hidrológicas.

4.3.6 Análise dos dados de cromatografia iônica

As concentrações dos ânions e cátions foram analisadas em função da precipitação e das características locais da Bacia do Rio Lopei, buscando identificar os principais processos que governam a mobilização, diluição e entrada de compostos nos sistemas hídricos. Os valores obtidos na análise de ânions e cátions para a nascente (LOP01) estão apresentados na TABELA 13.

Os resultados dos ânions, na nascente (LOP01), obtiveram predominância de processos de diluição associados ao aumento da precipitação, com concentrações baixas e relativamente estáveis ao longo do período. É importante destacar que, para a nascente, os dados de outubro/23 não foram incluídos na análise, pois todos os ânions apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método (<LQ). Além disso, em julho/24 não houve coleta de amostras nesse ponto, o que justifica a ausência de valores nesse período. O NO_3^- foi o ânion de maior concentração média ($0,356 \text{ mg.L}^{-1}$). O PO_4^{3-} e NO_2^- mantiveram concentrações baixas e constantes, indicando uma menor mobilização desses compostos e maior preservação da nascente em relação às influências externas.

TABELA 13 – CONCENTRAÇÃO IÔNICA NA NASCENTE (LOP01).

LOP01 (Nascente)	Chuva (mm)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
nov/23	112,5	<LQ	0,04	<LQ	0,12	0,08	<LOQ	<LQ	0,21	0,27	0,25	0,11	0,087
dez/23	50,7	<LQ	0,08	<LQ	0,56	0,12	0,079	<LQ	0,19	0,19	0,05	0,47	0,108
jan/24	28,2	0,02	0,10	0,03	0,34	<LQ	0,068	0,00	0,21	0,00	0,08	0,31	0,107
fev/24	13,8	0,02	0,25	<LQ	0,27	<LQ	0,083	<LQ	0,24	0,00	0,14	0,43	0,17
mar/24	0	0,02	0,30	<LQ	0,13	<LQ	0,075	0,01	0,32	0,02	0,51	0,63	0,235
abr/24	11,9	0,02	0,04	0,02	0,36	<LQ	0,066	0,00	0,15	0,00	0,02	0,55	0,127
mai/24	42,2	0,01	0,04	<LQ	0,34	0,34	0,093	<LQ	0,21	0,07	0,04	0,15	0,053
jun/24	12,5	0,02	0,03	0,02	0,32	0,35	0,096	0,00	0,21	0,17	0,04	0,15	0,043
ago/24	11,9	0,01	<LQ	<LQ	0,16	<LQ	<LQ	<LQ	0,13	0,00	0,04	0,54	0,097
set/24	0	0,01	<LQ	0,04	0,99	<LQ	0,055	<LQ	0,18	0,00	0,21	0,58	0,075
Média		0,02	0,11	0,03	0,36	0,22	0,08	0,00	0,21	0,07	0,14	0,39	0,11
Desvio Padrão		0,00	0,11	0,01	0,26	0,14	0,01	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,06

FONTE: A autora (2025). Nota: <LQ: Limite abaixo da quantificação do método.

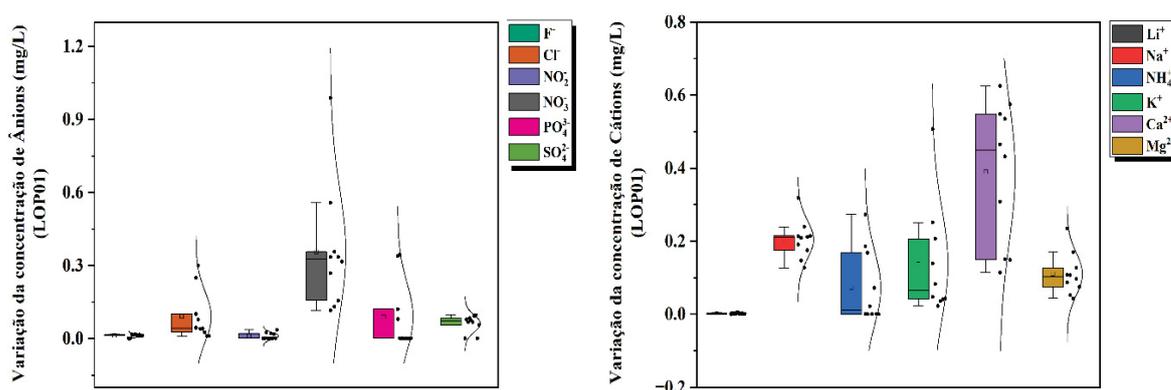
Em relação aos cátions, durante os meses chuvosos, como novembro/23, as concentrações de cátions, especialmente Ca^{2+} , Mg^{2+} e potássio K^+ , foram reduzidas, demonstrando o efeito diluidor da recarga hídrica. Em contrapartida, durante períodos de baixa precipitação, como março/24 e setembro/24, as concentrações desses cátions aumentaram. O Na^+ manteve estabilidade ao longo do período, com pequenas variações pontuais, como o aumento em março/24. O Li^+ apresentou concentrações em torno de $0,004 \text{ mg.L}^{-1}$ a <LQ, devido sua origem estável e menor mobilidade.

Por outro lado, o NH_4^+ e o K^+ foram os cátions mais variáveis, com picos associados à mobilização de compostos dissolvidos. O Ca^{2+} , com a maior concentração média ($0,390 \text{ mg.L}^{-1}$), e o Mg^{2+} , com comportamento semelhante, demonstram predomínio na composição da água. Conforme mencionado

anteriormente, em outubro/23, os cátions não foram analisados na nascente por apresentarem todos os valores abaixo do limite de quantificação (<LQ), e que em julho/24 não houve coleta de amostras.

A variação dos resultados obtidos por cromatografia de ânions e cátions para a nascente está apresentada na FIGURA 16.

FIGURA 16 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA DA NASCENTE (LOP01).



FONTE: A autora (2025).

O estudo de Siepak et al. (2022) analisou a composição iônica de águas de nascente na bacia do Rio Postomia, destacando diferenças influenciadas pelo uso do solo. Os principais ânions identificados foram o HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻, enquanto os cátions incluíram o Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺. As concentrações de NO₃⁻ foram elevadas em nascentes de áreas agrícolas, refletindo o impacto do uso de fertilizantes. Já em áreas urbanas, as concentrações de Cl⁻ e SO₄²⁻ foram mais altas, atribuídas à influência de escoamento urbano e poluição antropogênica. Nas áreas florestais, HCO₃⁻, Ca²⁺ e Mg²⁺ predominaram, sugerindo um maior controle geogênico devido à interação água-rocha.

O estudo de Rani et al. (2021), realizado na bacia do rio Kosi, nos Himalaias indianos, identificou as seguintes concentrações de íons nas nascentes: o Ca²⁺ apresentou valores de 5,05 a 57,19 mg.L⁻¹, enquanto o Mg²⁺ variou entre 1,05 e 63,10 mg.L⁻¹. O Na⁺ teve concentrações entre 0 e 19,92 mg.L⁻¹, e o K⁺ variou de 0,14 a 9,88 mg.L⁻¹. Entre os ânions, o SO₄²⁻ apresentou valores de 1,50 a 16,71 mg.L⁻¹. O Cl⁻ variou de 1,42 a 7,10 mg.L⁻¹, o NO₃⁻ foi encontrado em concentrações entre 0,29 e 11,43 mg.L⁻¹. O F⁻ apresentou valores entre 0,03 a 0,08 mg.L⁻¹. Vale ressaltar que esses resultados representam as concentrações de íons em períodos de seca e após eventos de recarga hídrica.

Os valores obtidos na análise de ânions e cátions para o exutório (LOP02) estão apresentados na TABELA 15. O exutório foi o ponto que apresentou as maiores concentrações e variabilidades para quase todos os ânions. O NO_3^- destacou-se como o principal íon, picos foram registrados em novembro/23 e abril/24. O Cl^- também apresentou concentrações elevadas, comparado aos demais pontos, com média de $1,972 \text{ mg.L}^{-1}$. O PO_4^{3-} e SO_4^{2-} mostraram-se mais dispersos, com picos em abril/24. O NO_2^- , embora presente em menores concentrações, obteve maior variabilidade no exutório.

TABELA 14 – CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO EXUTÓRIO (LOP02).

LOP02 (Exutório)	Chuva (mm)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
out/23	78,5	0,02	1,22	0,02	4,26	0,19	0,131	0,00	0,79	0,00	0,85	3,77	1,58
nov/23	112,5	0,03	3,36	0,12	7,90	0,20	1,09	<LQ	2,32	1,35	3,25	3,18	1,06
dez/23	50,7	0,02	1,47	0,02	5,62	0,17	0,258	0,00	1,32	0,34	0,72	2,98	1,16
jan/24	28,2	0,03	1,21	0,04	3,98	<LQ	0,158	<LQ	1,16	0,00	0,64	2,39	1,20
fev/24	13,8	0,03	1,65	0,11	5,12	<LQ	0,314	0,00	1,42	0,29	1,21	3,04	1,33
mar/24	0	0,03	1,21	0,04	4,07	<LQ	0,16	0,00	1,26	0,02	0,81	3,37	1,44
abr/24	11,9	0,03	4,77	0,30	6,60	0,69	0,432	0,00	2,77	5,22	5,40	4,85	2,08
mai/24	42,2	0,03	2,23	0,08	5,85	0,36	0,379	<LQ	1,64	0,30	1,40	3,77	1,6
jun/24	12,5	0,01	1,50	0,06	5,00	0,35	0,235	0,00	1,42	0,26	1,00	3,59	1,47
jul/24	0	0,02	1,61	0,15	4,82	0,33	0,245	<LQ	1,49	0,27	0,98	3,53	1,46
ago/24	11,9	0,02	1,43	0,05	4,53	<LQ	<LQ	<LQ	1,32	0,34	0,94	3,82	1,57
set/24	0	0,02	2,01	0,07	5,45	<LQ	0,221	<LQ	1,61	1,31	2,08	3,91	1,61
Média		0,03	1,97	0,09	5,27	0,33	0,33	0,00	1,54	0,81	1,61	3,52	1,46
Desvio Padrão		0,01	1,07	0,08	1,14	0,18	0,27	0,00	0,53	1,46	1,40	0,61	0,27

FONTE: A autora (2025). Nota: <LQ: Limite abaixo da quantificação do método.

Ruiz e Garciadiego (2022), ao estudarem o Rio Lacantún, no México, validaram a eficácia da cromatografia de íons para monitorar poluentes em amostras de água superficial, focando em ânions como NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} . Segundo os autores, embora o rio seja amplamente preservado, os resultados indicaram que as atividades agrícolas nas proximidades contribuíram para alterações hidroquímicas, com destaque para concentrações elevadas de NO_3^- , associadas ao uso intensivo de fertilizantes nitrogenados, e de SO_4^{2-} , ligado ao manejo inadequado de resíduos agrícolas.

De forma similar, Lu et al. (2023) investigaram o impacto das atividades agrícolas na bacia do Rio Shiyang, China, onde a agricultura é intensiva e altamente dependente de sistemas de irrigação. Os resultados apresentaram altas concentrações de NO_3^- , especialmente em áreas com irrigação intensiva. Segundo os

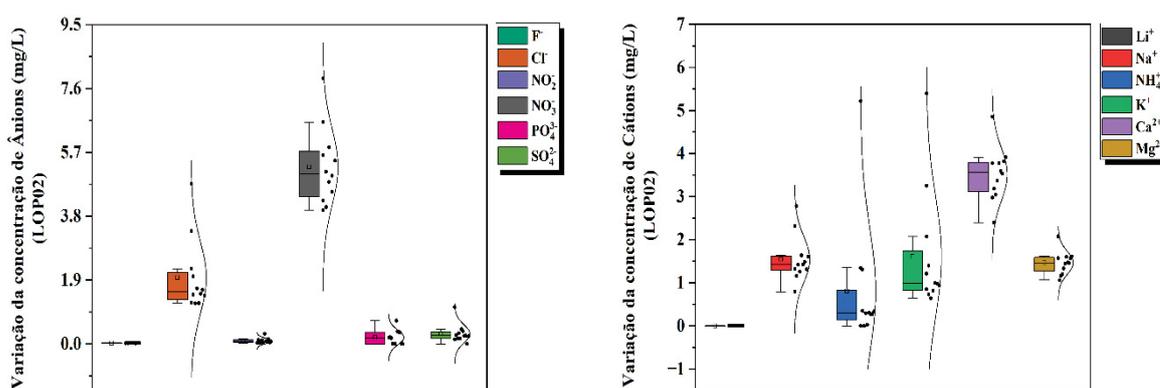
autores, a irrigação agrícola contribuiu para o aumento das concentrações de íons nos cursos d'água, devido ao escoamento de fertilizantes e nutrientes.

Os cátions também apresentaram as maiores concentrações médias e variabilidades em comparação aos outros pontos. O Ca^{2+} foi o cátion predominante, apresentando pico em abril/24 ($4,854 \text{ mg.L}^{-1}$), sugerindo a dissolução de minerais e possível contribuição de escoamento superficial em períodos de baixa precipitação. O Mg^{2+} também apresentou picos em abril/24 ($2,079 \text{ mg.L}^{-1}$) e variação ao longo do período. O Na^+ apresentou maior variabilidade, comparado aos demais, e médias de $1,542 \text{ mg.L}^{-1}$, pico em novembro/23 ($2,319 \text{ mg.L}^{-1}$), associados à intensa precipitação e maior lixiviação de compostos dissolvidos.

O K^+ e o amônio NH_4^+ foram os cátions mais dispersos, com médias de $1,606 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,809 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Os picos desses compostos, em abril/24, podem indicar o aporte de fontes superficiais, como a aplicação de fertilizantes durante o período. Em contrapartida, o Li^+ também apresentou concentrações abaixo do limite de detecção (<LQ),

A variação dos resultados obtidos por cromatografia de ânions e cátions para o exutório está apresentada na FIGURA 17.

FIGURA 17 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO EXUTÓRIO (LOP02).



FONTE: A autora (2025).

Os valores obtidos na análise de ânions e cátions para o poço (LOP04) estão apresentados na TABELA 17.

No poço, os ânions apresentaram maior variabilidade em relação à nascente. É relevante apontar que em março/24 não houve coleta de amostras no poço, o que explica a ausência de dados para esse período. O NO_3^- foi novamente o ânion de

maior concentração média (1,155 mg.L⁻¹), com dispersão de 0,939 mg.L⁻¹, sugerindo sua mobilização durante períodos de alta precipitação. O Cl⁻ também apresentou picos maiores em meses chuvosos, como novembro/23. O PO₄³⁻, embora com média mais baixa (0,179 mg.L⁻¹), apresentou variações, especialmente em maio e junho/24, demonstrando que houve entrada no sistema nesses períodos. O SO₄²⁻, por sua vez, manteve-se mais estável, com baixa variabilidade.

TABELA 15 – CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO POÇO (LOP04).

LOP04 (Poço)	Chuva (mm)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
out/23	78,5	<LQ	0,10	<LQ	0,75	0,03	0,094	<LQ	0,12	0,00	0,09	0,21	0,227
nov/23	112,5	<LQ	0,59	<LQ	3,48	0,07	<LQ	<LQ	0,88	0,22	0,26	0,26	0,221
dez/23	50,7	<LQ	0,34	<LQ	2,09	0,11	0,077	<LQ	0,50	0,12	0,16	0,21	0,201
jan/24	28,2	0,02	0,19	0,03	1,15	<LQ	0,067	0,00	0,32	0,00	0,10	0,26	0,226
fev/24	13,2	0,02	0,20	<LQ	1,09	<LQ	<LQ	0,00	0,29	0,00	0,15	0,32	0,252
abr/24	11,9	0,02	0,16	0,02	0,88	<LQ	0,066	0,00	0,22	0,00	0,10	0,54	0,313
mai/24	42,2	0,02	0,18	<LQ	1,05	0,34	0,084	0,00	0,40	0,07	0,10	0,23	0,162
jun/24	12,5	0,01	0,13	<LQ	0,96	0,34	0,086	0,00	0,34	0,16	0,09	0,21	0,156
jul/24	0	0,01	0,09	0,05	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	0,18	0,00	0,07	0,37	0,268
ago/24	11,9	0,01	0,14	<LQ	0,12	<LQ	<LQ	<LQ	0,28	0,00	0,13	0,62	0,256
set/24	0	0,01	0,08	0,04	1,05	<LQ	0,059	<LQ	0,21	0,00	0,15	0,64	0,219
Média		0,01	0,20	0,03	1,16	0,18	0,08	0,00	0,34	0,05	0,13	0,35	0,23
Desvio Padrão		0,00	0,15	0,01	0,94	0,15	0,01	0,00	0,21	0,08	0,05	0,17	0,05

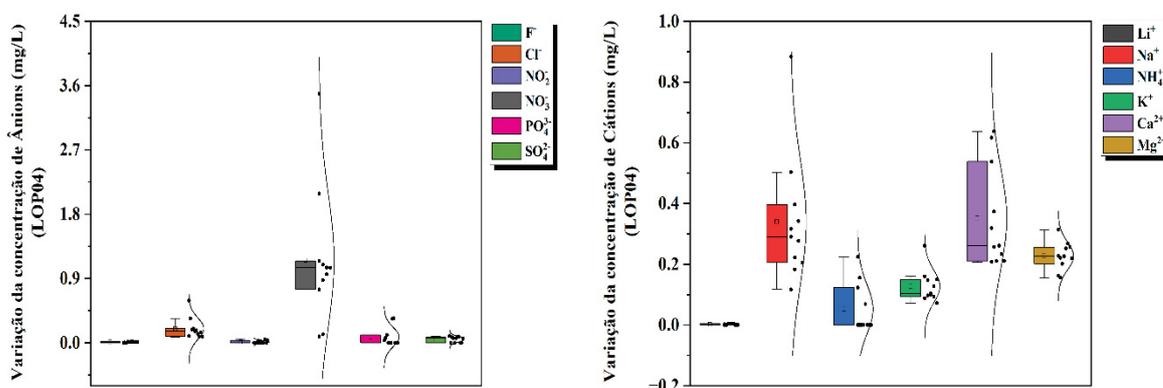
FONTE: A autora (2025). Nota: <LQ: Limite abaixo da quantificação do método.

O Ca²⁺ manteve-se como o cátion predominante, com média de 0,352 mg.L⁻¹, com pico observado em setembro/24 (0,638 mg.L⁻¹). O sódio apresentou a maior variabilidade, com destaque para novembro/23, quando atingiu 0,884 mg.L⁻¹. O K⁺ e NH₄⁺ também mostraram dispersão, com aumentos associados a períodos chuvosos. O Mg²⁺, apesar de apresentar uma média relativamente estável (0,227 mg.L⁻¹), mostrou flutuações, como no mês de abril/24 (0,313 mg.L⁻¹), sugerindo processos sazonais de lixiviação. Em março/24, não houve coleta de amostras no poço, o que explica a ausência de dados para esse mês. A variação dos resultados obtidos por cromatografia de ânions e cátions para o poço está apresentada na FIGURA 18.

Hui et al. (2021) conduziram um estudo em Hailun, nordeste da China, região com predominância de atividades agrícolas, para avaliar a qualidade da água subterrânea por meio de cromatografia iônica. Os autores analisaram amostras de água subterrânea, focando em ânions como HCO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻, e cátions como Ca²⁺, Na⁺ e Mg²⁺. Os resultados indicaram que o HCO₃⁻ foi o ânion predominante, enquanto

o Ca^{2+} liderou entre os cátions. A hidroquímica foi fortemente influenciada por trocas iônicas e intemperismo de rochas, enquanto a irrigação agrícola alterou a composição química.

FIGURA 18 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA NO POÇO (LOP04).



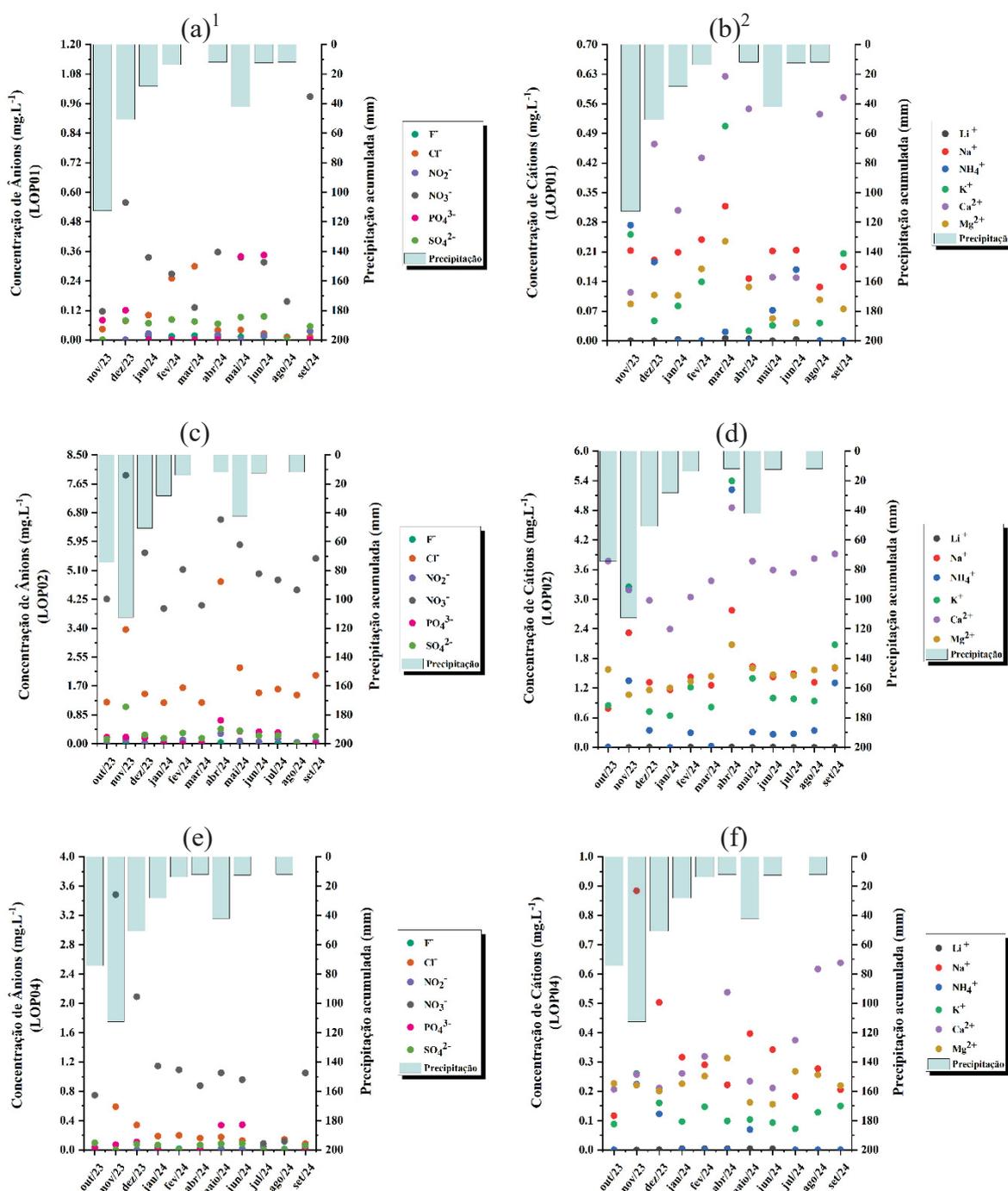
FONTE: A autora (2025).

De forma similar, Vaiphei et al. (2020) investigaram a qualidade da água subterrânea na bacia hidrográfica de Wanaparthy, localizada em Telangana, Índia, utilizando cromatografia de íons para análise de ânions e cátions. A bacia é caracterizada por práticas agrícolas intensivas e dependência de águas subterrâneas para consumo humano e irrigação. Foram coletadas amostras de água subterrânea de poços, analisando ânions como NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e F^- , e cátions como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Os autores destacaram concentrações elevadas especialmente de NO_3^- , Cl^- e F^- , que frequentemente excederam os limites estabelecidos para consumo humano, sendo atribuídas ao uso intensivo de fertilizantes e ao manejo inadequado de resíduos agrícolas na região.

A precipitação atua como um fator determinante na modulação dos processos iônicos nas águas superficiais e subterrâneas. Durante períodos de maior precipitação, a diluição nos corpos d'água superficiais reduz as concentrações iônicas, enquanto em períodos de menor precipitação, a diminuição da vazão e a evaporação intensificam essas concentrações. No ambiente subterrâneo, o processo de recarga ocorre de forma mais gradual, com a infiltração de água carregada de minerais dissolvidos e íons lixiviados da superfície (Carol; Kruse, 2016).

A FIGURA 19 mostra a distribuição das concentrações de todos os ânions e cátions analisados ao longo do período monitorado, e as informações de precipitação ocorridas.

FIGURA 19 - CROMATOGRAFIA IÔNICA EM RELAÇÃO A PRECIPITAÇÃO.



FONTE: A autora (2025). Nota: As Figuras (a), (b) referem-se a nascente (LOP01). As Figuras (c) e (d) referem-se ao exutório (LOP02). As Figuras (e) e (f) representam o poço (LOP04). ¹ Dispõe os ânions (mg.L⁻¹). ² Dispõe os cátions (mg.L⁻¹).

Na análise de ânions em relação a precipitação, realizada na nascente, observou-se a predominância de processos de diluição com o aumento da precipitação. Os íons Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻ apresentaram uma tendência de diminuição nas concentrações, reforçando a ideia de que a recarga hídrica promoveu a diluição dos compostos presentes na nascente. Em contraste, os ânions NO₂⁻ e F⁻

mantiveram-se estáveis ao longo do período analisado, com baixa variabilidade temporal, sugerindo que esses íons possuem fontes de origem geológica, conforme ilustrado na FIGURA 18a.

Na análise dos cátions, o mesmo padrão de diluição foi encontrado, com reduções nas concentrações de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} à medida que a precipitação aumentou. No entanto, o Na^+ apresentou variações pontuais em períodos de maior precipitação, indicando uma possível mobilização de fontes superficiais. O NH_4^+ também aumentou durante os meses mais chuvosos, podendo estar associado à lixiviação de compostos nitrogenados provenientes da matéria orgânica ou de atividades antropogênicas no entorno. Por outro lado, o Li^+ manteve-se estável ao longo do período, reforçando sua origem geológica e menor sensibilidade às flutuações sazonais, conforme ilustrado na FIGURA 18b.

No exutório, o comportamento dos ânions demonstrou uma forte influência de fontes superficiais e antropogênicas. As concentrações de NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} aumentaram em resposta à elevação da precipitação. Em contrapartida, assim como na nascente, as concentrações de NO_2^- e F^- mantiveram-se estáveis, sugerindo menor mobilidade ou entrada desses íons, conforme ilustrado na FIGURA 18c.

Em relação aos cátions, observou-se uma predominância de processos de diluição, similar à nascente. A concentração de Na^+ também mostrou uma relação positiva com a precipitação, com aumento nos meses mais chuvosos. O NH_4^+ exibiu um comportamento similar, com aumento das concentrações durante os períodos de maior precipitação. Por outro lado, a concentração de Li^+ manteve-se estável ao longo de todo o período analisado, conforme ilustrado na FIGURA 18d.

No poço, as concentrações de NO_3^- e fosfato PO_4^{3-} também aumentaram com a maior precipitação. Em contraste, as concentrações de nitrito NO_2^- , F^- , SO_4^{2-} e Cl^- apresentaram pequenas variações sazonais, sugerindo condições hidroquímicas mais estáveis e limitada mobilização desses íons no ambiente subterrâneo, conforme ilustrado na FIGURA 18e.

Considerando que a Bacia do Rio Lopei está localizada no Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), os processos hidrogeológicos e geoquímicos ganham particularidades que influenciam nas concentrações de cátions e as correlações observadas entre eles. No SASG, o aquífero é caracterizado por rochas basálticas predominantemente fraturadas, que podem ser sobrepostas ou intercaladas por sistemas cársticos desenvolvidos em rochas carbonáticas, como calcário e dolomita.

Em um ambiente cárstico, a dissolução de rochas carbonáticas é o principal processo que regula as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} na água. Por outro lado, as rochas basálticas do SASG, ricas em minerais máficos, contribuem para a liberação de outros cátions, como Na^+ , K^+ e Mg^{2+} .

Nesse sentido, os cátions presentes no poço também apresentaram processos de diluição com o aumento da precipitação. A concentração de Na^+ apresentou um comportamento oposto, com um aumento em meses de maior precipitação. O NH_4^+ também mostrou um padrão semelhante ao sódio, com aumento das concentrações em períodos de maior precipitação. E assim como nos demais pontos, o Li^+ apresentou baixa variabilidade temporal ao longo do período analisado, conforme ilustrado na FIGURA 18f.

Manikandan, Rajmohan e Anbazhagan (2020) investigaram a química das águas subterrâneas no sul da Índia, acerca dos processos geoquímicos induzidos pela recarga sazonal. Foram analisados os íons NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e Cl^- . Segundo os autores, a ocorrência infiltração durante a estação mais chuvosa mobilizou nutrientes presentes no solo, especialmente NO_3^- e K^+ , devido ao uso excessivo de fertilizantes em áreas agrícolas. Além disso, a lixiviação de PO_4^{3-} foi observada em menor escala, devido à sua forte adsorção ao solo.

Geris et al. (2022) analisaram a interação entre águas superficiais e subterrâneas na bacia do Rio Notwane, África, com foco nos impactos causados por eventos de chuvas extremas. Os íons analisados foram o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} . Os resultados mostraram que as chuvas intensas contribuíram para a recarga de aquíferos e cursos d'água superficiais, mas também mobilizaram contaminantes provenientes de fontes urbanas e agrícolas. Especialmente, o aumento de NO_3^- foi observado nos dois ambientes, após chuvas intensas.

4.3.7 Análise de correlação da cromatografia iônica

Os resultados da correlação catiônica para todos os pontos de monitoramento estão descritos na TABELA 19. Cabe destacar que para a correlação de Pearson adotou-se um nível de significância de $p < 0,05$.

O comportamento dos cátions analisados nos três pontos (nascente, exutório e poço) demonstrou padrões distintos. O Li^+ , por exemplo, apresentou correlações baixas com os demais cátions em todos os pontos analisados, sugerindo uma origem

predominantemente geológica. Na nascente, o Li^+ apresentou correlações positivas com o Mg^{2+} ($r=0,47$, $p<0,05$) e o Na^+ ($r=0,40$, $p<0,05$), sugerindo uma possível relação com processos de intemperismo químico e dissolução de minerais da rocha matriz.

TABELA 16 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO CATIONICA NOS PONTOS MONITORADOS.

LOP01 Nascente	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Li^+	1					
Na^+	0,4	1				
NH_4^+	-0,26	0,09	1			
K^+	0,34	0,76*	-0,01	1		
Ca^{2+}	0,24	-0,06	-0,65*	0,31	1	
Mg^{2+}	0,47	0,6	-0,38	0,68*	0,63	1
LOP02 Exutório	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Li^+	1					
Na^+	0,08	1				
NH_4^+	0,19	0,87	1			
K^+	0,12	0,94*	0,96	1		
Ca^{2+}	0,13	0,51	0,71*	0,65*	1	
Mg^{2+}	0,22	0,36	0,66*	0,52	0,91*	1
LOP03 Poço	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Li^+	1					
Na^+	-0,1	1				
NH_4^+	-0,07	0,87*	1			
K^+	-0,34	0,85*	0,64*	1		
Ca^{2+}	-0,25	-0,36	-0,51	-0,02	1	
Mg^{2+}	-0,13	-0,31	-0,56	-0,09	0,57	1

FONTE: A autora (2025).

No exutório, o Li^+ apresentou sua maior correlação com o Mg^{2+} ($r=0,22$, $p<0,05$), embora a magnitude dessa relação seja considerada fraca. Esse resultado sugere que, mesmo em ambientes onde os processos de intemperismo químico e dissolução de minerais podem ser mais ativos, a mobilização do Li^+ permanece limitada, sugerindo sua baixa participação em interações químicas com outros cátions no meio aquático. Reforçando a hipótese de que o Li^+ pode estar associado à dissolução de minerais da rocha matriz.

No poço, as correlações do Li^+ com os demais cátions foram ainda mais baixas. Sua correlação com o Na^+ foi negativa e fraca ($r= -0,10$, $p<0,05$), assim como com o Mg^{2+} ($r= -0,13$, $p<0,05$). O padrão observado no poço sugere que o Li^+ é mobilizado

de forma restrita e está possivelmente relacionado a processos geológicos, com pouca ou nenhuma interação com cátions provenientes de fontes externas.

O Na^+ destacou-se por suas correlações com o K^+ nos três pontos analisados, sendo $r=0,76$ ($p<0,05$) na nascente, $r=0,94$ ($p<0,05$) no exutório e $r=0,85$ ($p<0,05$) no poço. Esses valores sugerem uma origem comum, possivelmente associada à dissolução de argilominerais, além de possíveis contribuições de práticas agrícolas. No exutório e no poço, o Na^+ também apresentou correlação significativa com o NH_4^+ ($r=0,87$, $p<0,05$ em ambos), reforçando a influência de práticas agrícolas, que frequentemente utilizam compostos contendo sódio e amônio. Na nascente, a ausência de uma correlação significativa com o NH_4^+ sugere um impacto menor de atividades antrópicas.

Na nascente, o NH_4^+ exibiu uma correlação negativa com o Ca^{2+} ($r= -0,65$, $p<0,05$) e com o Mg^{2+} ($r= -0,38$, $p<0,05$), sugerindo interações limitadas com esses cátions de origem geológica. No exutório, o NH_4^+ demonstrou forte correlação com o K^+ ($r=0,96$, $p<0,05$) e o Na^+ ($r=0,87$, $p<0,05$). Além disso, foram observadas correlações com o Ca^{2+} ($r=0,71$, $p<0,05$) e o Mg^{2+} ($r=0,66$, $p<0,05$), possivelmente relacionadas a interações com solos e sedimentos. No poço, o NH_4^+ manteve correlação com o Na^+ ($r=0,87$, $p<0,05$) e o K^+ ($r=0,64$, $p<0,05$), mas exibiu correlações negativas com o Ca^{2+} ($r= -0,51$, $p<0,05$) e o Mg^{2+} ($r= -0,56$, $p<0,05$), sugerindo que esses cátions, não compartilham os mesmos mecanismos de transporte que o NH_4^+ .

O K^+ apresentou comportamento semelhante ao do Na^+ , com correlações entre os dois cátions nos três pontos analisados. Na nascente, a correlação foi de $r=0,76$ ($p<0,05$), enquanto no exutório e no poço os valores foram de $r=0,94$ ($p<0,05$) e $r=0,85$ ($p<0,05$), respectivamente. No exutório, o K^+ também apresentou correlação com o NH_4^+ ($r=0,96$, $p<0,05$), reforçando sua associação com fontes antrópicas. No poço, o K^+ exibiu correlações baixas e negativas com o Ca^{2+} ($r=-0,02$, $p<0,05$) e o Mg^{2+} ($r= -0,08$, $p<0,05$), o que sugere que sua mobilização está mais relacionada a fontes superficiais do que a processos de dissolução mineral.

Os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} tiveram correlações positivas entre si em todos os casos: $r=0,63$ ($p<0,05$) na nascente, $r=0,91$ ($p<0,05$) no exutório e $r=0,57$ ($p<0,05$) no poço, confirmando sua origem comum. No exutório, o Ca^{2+} apresentou correlação com o Na^+ ($r=0,51$, $p<0,05$).

De forma geral, os resultados sugerem uma possível distinção entre os cátions de origem geológica, como Li^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , e aqueles fortemente influenciados por

atividades humanas, como Na^+ , K^+ e NH_4^+ . A nascente apresentou menor influência antrópica, com predominância de processos naturais, enquanto o exutório e o poço demonstraram maior presença de cátions associados a práticas agrícolas. Assim como na cromatografia catiônica, a análise de correlação para os ânions também foi a partir da correlação de Pearson, adotando-se um nível de significância de $p < 0,05$. Os ânions analisados foram o fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}).

Os resultados da correlação aniônica para todos os pontos monitorados estão descritos na TABELA 22.

TABELA 17 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO ANIÔNICA NOS PONTOS MONITORADOS.

LOP01 Nascente	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
F^-	1					
Cl^-	0,37	1				
NO_2^-	0,32	-0,38	1			
NO_3^-	-0,1	-0,35	0,67*	1		
PO_4^{3-}	-0,09	-0,34	-0,15	-0,05	1	
SO_4^{2-}	0,43	0,33	0,15	0,24	0,46	1
LOP02 Exutório	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
F^-	1					
Cl^-	0,4	1				
NO_2^-	0,49	0,88*	1			
NO_3^-	0,13	0,81*	0,55	1		
PO_4^{3-}	0,02	0,70*	0,74*	0,47	1	
SO_4^{2-}	0,2	0,64*	0,4	0,90*	0,29	1
LOP03 Poço	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
F^-	1					
Cl^-	-0,54	1				
NO_2^-	0,36	-0,4	1			
NO_3^-	-0,55	0,94*	-0,36	1		
PO_4^{3-}	0,11	0,04	-0,45	0,12	1	
SO_4^{2-}	-0,03	-0,29	-0,16	-0,05	0,5	1

FONTE: A autora (2025).

O comportamento F^- nos três pontos analisados demonstrou correlações fracas, sugerindo uma origem geológica independente e uma mobilização limitada. Na nascente, o F^- apresentou correlação positiva com o SO_4^{2-} ($r=0,43$, $p < 0,05$), enquanto no exutório sua maior correlação foi com o NO_2^- ($r=0,49$, $p < 0,05$). No poço, a relação mais expressiva foi novamente com o NO_2^- ($r=0,36$, $p > 0,05$), embora sem significância

estatística. Esses resultados sugerem que o F^- está possivelmente associado à dissolução de minerais presentes na rocha matriz.

O Cl^- apresentou comportamento distinto entre os pontos, na nascente, o Cl^- exibiu correlação com o SO_4^{2-} ($r=0,41$, $p<0,05$), sugerindo uma possível origem geológica. No exutório, o Cl^- obteve correlação com o NO_2^- ($r=0,88$, $p<0,05$) e o NO_3^- ($r=0,81$, $p<0,05$), possivelmente devido à lixiviação de fertilizantes. No poço, o Cl^- manteve correlação significativa com o NO_3^- ($r=0,94$, $p<0,05$), mas apresentou relação negativa com o NO_2^- ($r= -0,40$, $p>0,05$).

Na nascente, o NO_2^- teve maior correlação com o NO_3^- ($r=0,67$, $p<0,05$). No exutório, o NO_2^- apresentou correlação com o Cl^- ($r=0,88$, $p<0,05$) e com o PO_4^{3-} ($r=0,74$, $p<0,05$). Já no poço, as correlações do NO_2^- com o Cl^- ($r= -0,40$, $p>0,05$) e o NO_3^- ($r=-0,36$, $p>0,05$) foram negativas, sugerindo que o NO_2^- pode estar sendo rapidamente transformado em NO_3^- ou outros compostos nitrogenados.

O NO_3^- destacou-se como o ânion mais influenciado por possíveis fontes antropogênicas. Na nascente, sua correlação negativa com o Cl^- ($r= -0,35$, $p<0,05$) indicou fontes independentes de mobilização. No exutório, o NO_3^- apresentou correlação com o SO_4^{2-} ($r=0,90$, $p<0,05$) e o Cl^- ($r=0,81$, $p<0,05$). No poço, a correlação com o Cl^- ($r=0,94$, $p<0,05$) demonstrou uma origem compartilhada, enquanto a ausência de relação significativa com o SO_4^{2-} ($r= -0,05$, $p>0,05$) reflete uma desconexão com ânions de origem predominantemente geológica.

Na nascente, o PO_4^{3-} apresentou correlações baixas com todos os ânions, com sua maior relação sendo com o SO_4^{2-} ($r=0,46$, $p>0,05$), sem significância estatística. No exutório, o PO_4^{3-} mostrou correlação com o Cl^- ($r=0,70$, $p<0,05$) e o NO_2^- ($r=0,74$, $p<0,05$). No poço, o PO_4^{3-} teve correlação com o SO_4^{2-} ($r=0,50$, $p>0,05$), mas a ausência de relação significativa com ânions nitrogenados sugere que o fósforo segue uma dinâmica controlada por processos naturais, como adsorção e retenção no solo.

O SO_4^{2-} , na nascente, teve correlação com o F^- ($r=0,43$, $p<0,05$) e o Cl^- ($r=0,41$, $p<0,05$), sugerindo uma origem geológica associada à dissolução de minerais contendo enxofre. No exutório, a correlação com o NO_3^- ($r=0,90$, $p<0,05$) reforçou a influência de possíveis práticas agrícolas. No poço, o SO_4^{2-} teve correlações fracas e não significativas com a maioria dos ânions, exceto uma moderada com o PO_4^{3-} ($r=0,50$, $p>0,05$), sugerindo que sua mobilização é menos dependente de fontes antrópicas e mais ligada a processos geológicos.

4.4 SÍNTESE DOS RESULTADOS

Em relação a qualidade da água, para a nascente (LOP01) e o exutório (LOP04), a Resolução CONAMA nº 375 foi empregada como principal referência, constatando-se que ambos os pontos estão em conformidade com os limites estabelecidos pela legislação. No caso do poço (LOP04), os parâmetros foram comparados com os critérios da Resolução CONAMA nº 396/2008, da Portaria GM/MS nº 888/2021, e das recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2017). De modo geral, o poço também se mostrou adequado às normativas nacionais e internacionais, assim como referências da literatura científica. Contudo, o pH do poço ultrapassou os valores máximos permitidos (VMPs) exigidos pelas normas correspondentes. Sugere-se, portanto, a necessidade de medidas corretivas para neutralizar a acidez, para garantir a qualidade da água de acordo com os padrões de potabilidade e segurança estabelecidos.

A análise da matéria orgânica por espectroscopia UV-Vis e seus respectivos indicadores apontou que as amostras do poço e a nascente exibiram uma composição mais semelhante entre si, em termos de matéria orgânica, de origem predominantemente autóctone. Nessas amostras, as substâncias orgânicas apresentaram características principalmente lábeis, indicando uma maior bioatividade e um perfil químico fortemente associado à produção microbiana local.

No caso do exutório, houve uma maior influência de fontes externas. Diferentemente do poço e da nascente, que mantiveram maior estabilidade em suas características autóctones e lábeis, o exutório apresentou variações entre matéria orgânica de origem autóctone e alóctone, além de um aumento na presença de compostos mais refratários. Sugere-se que, essa composição mais complexa e resistente à degradação pode estar associada a contribuições externas, de áreas agrícolas circundantes ao exutório.

Na análise por cromatografia iônica, observou-se um predomínio do efeito de diluição na nascente, com reduções nas concentrações iônicas à medida que a precipitação aumentou, indicando uma menor influência de fontes superficiais e maior proteção do sistema. O exutório, por outro lado, demonstrou influência de aportes superficiais. No poço, identificou-se uma estabilidade hidroquímica predominante, acompanhada por um aumento na concentração de alguns íons associados à infiltração durante eventos de precipitação.

Pode-se inferir, portanto, que as respostas observadas no poço e no exutório foram mais semelhantes, não em termos de concentração, mas em relação à entrada de compostos, indicando que ambos os pontos são mais vulneráveis à mobilização de substâncias dissolvidas em função das condições de uso e ocupação do solo. Por outro lado, a nascente permaneceu menos alterada durante o período estudado, mostrando sua maior capacidade de diluição e menor exposição a fontes superficiais. Embora sujeita a impactos pontuais, como a presença de bovinos que utilizam a área para consumo e contribuem com o pisoteio no entorno, a nascente apresentou melhor qualidade da água em comparação ao poço.

Outro aspecto relevante a ser destacado é a qualidade do manejo agrícola na Bacia do Rio Lopei, que se mostrou bastante eficiente. Apesar de ser uma região predominantemente agrícola, as concentrações de compostos químicos encontrados na água foram relativamente baixas, indicando práticas de manejo adequadas que minimizam a lixiviação de nutrientes e o escoamento de poluentes para os corpos d'água. Esses resultados sugerem que as atividades agrícolas na região estão sendo conduzidas com técnicas que ajudam a reduzir os impactos ambientais.

Drizo, Johnston e Guðmundsson (2022) destacaram que práticas de manejo agrícola são fundamentais para reduzir a transferência de nutrientes do solo para corpos d'água. No entanto, os autores ressaltaram que a eficácia dessas intervenções depende do entendimento das interações entre as características do solo, como textura e capacidade de retenção, e as práticas agrícolas adotadas.

Complementando essa perspectiva, Juncal, Stewart e Bertone (2023) investigaram como práticas agrícolas sustentáveis, como rotação de culturas e plantio direto, podem mitigar a lixiviação de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. O estudo evidenciou que características como a textura do solo, a capacidade de troca catiônica (CTC) e o teor de matéria orgânica são fatores determinantes na retenção ou mobilidade de nutrientes, sendo os solos arenosos mais suscetíveis à lixiviação devido à baixa CTC e alta permeabilidade, enquanto os solos argilosos podem apresentar desafios relacionados ao acúmulo de fósforo.

Ainda seguindo os estudos de Juncal, Stewart e Bertone (2023), a interação entre as práticas agrícolas e as condições de precipitação e irrigação, também foi apontada como um fator crítico que pode amplificar ou mitigar os processos de lixiviação. Os autores enfatizaram a importância de análises regionais que levem em conta as especificidades do solo e do ambiente para desenvolver estratégias

adaptativas que maximizem a eficiência dessas práticas. Concluíram que, embora rotação de culturas e plantio direto sejam amplamente reconhecidas como eficazes, sua implementação sem considerar as características locais pode limitar seus benefícios.

Esses resultados reforçam a importância de compreender as interações entre águas superficiais e subterrâneas em um contexto integrado, considerando a influência de fatores como o regime de precipitação, a geologia e pedologia locais e as práticas de manejo agrícola. O equilíbrio observado na nascente, contrastado com a maior sensibilidade do exutório e do poço, destaca a necessidade de estratégias de conservação que priorizem a proteção e monitoramento desses ambientes mais vulneráveis.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

“Não se pode criar experiências, é preciso passar por elas.”

Albert Camus

A interação entre águas superficiais e subterrâneas exige uma abordagem integrada que vá além das metodologias tradicionalmente empregadas. Estudos sobre águas superficiais tendem a focar em processos como o transporte de sedimentos, contaminação e poluição, frequentemente associados a concentrações elevadas de compostos dissolvidos e particulados. Já os estudos em águas subterrâneas priorizam aspectos como armazenamento, fluxo de base, hidrogeoquímica e menores concentrações. Embora cada sistema possua características únicas que justifiquem análises específicas, essa abordagem isolada limita a compreensão de processos interligados que governam a conectividade entre os dois ambientes.

Estudar esses ambientes de forma integrada é imprescindível para capturar a complexidade das interações químicas, físicas e biológicas que os conectam. Essas interações determinam o transporte de nutrientes, contaminantes e matéria orgânica entre os sistemas, influenciando na qualidade e disponibilidade dos recursos hídricos. A integração dessas perspectivas não só promove uma visão holística dos processos hídricos, mas também engloba o manejo sustentável, principalmente em bacias onde as pressões antrópicas podem afetar ambos os ambientes.

Neste contexto, o presente trabalho foi estruturado em três segmentos principais: o primeiro segmento do estudo foi voltado para uma análise da qualidade da água, com variáveis físico-químicas tradicionais: pH, Temperatura, Condutividade Elétrica (CE), Cor Aparente, Sólidos Totais Dissolvidos (STD), Nitrato, Nitrogênio Total (NT), Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Através dos resultados do primeiro segmento, pode-se dizer que a nascente (LOP01) apresentou maior estabilidade na qualidade da água, com menor influência antrópica, relativamente preservada. O exutório (LOP02), mostrou maior interação com fontes externas, apresentando maiores concentrações de nutrientes e variabilidade nas características físico-químicas ao longo do tempo. O poço (LOP04) demonstrou características mistas, com sinais de influências externas mais moderadas e variações sazonais em parâmetros como pH e nitrato (NO₃⁻).

Com base na análise das variáveis físico-químicas é possível inferir que o poço apresentou maior suscetibilidade em relação as influências antrópicas do que a nascente. Essa diferença é evidenciada pelas variações no pH do poço, que apresentou valores mais ácidos, e pelo aumento das concentrações de nitrato (NO_3^-) e nitrogênio total (NT) durante os meses mais chuvosos, sugerindo possível infiltração de nutrientes na área circundante.

O segundo segmento investigou a matéria orgânica como marcador ambiental, utilizando a Espectroscopia de Fluorescência e UV-Vis para caracterizar e identificar compostos orgânicos e avaliar suas interações nos sistemas hídricos. Além disso, foram calculados indicadores sobre a origem, a transformação e o comportamento da matéria orgânica nos ambientes. Ao longo do estudo, os indicadores relacionados à matéria orgânica mantiveram-se estáveis, demonstrando uma consistência nos processos biogeoquímicos da região.

Contudo, o uso do solo na Bacia do Rio Lopei, aliado à precipitação, influenciou no transporte de sedimentos, especialmente na superfície. Durante os períodos de maior precipitação, observou-se uma maior presença de matéria orgânica alóctone no exutório, possivelmente associada a fontes externas relacionadas ao manejo agrícola. Em contraste, o poço e nascente mostraram-se menos impactados por influências externas, sugerindo que, nesses ambientes, a dinâmica da matéria orgânica é regulada principalmente por processos autóctones.

No caso do poço, a matéria orgânica mostrou-se predominantemente regulada por processos microbianos, característicos de seu ambiente essencialmente anóxico. Já a nascente, apesar de estar localizada em um ambiente superficial e, portanto, mais suscetível a influências externas, manteve-se preservada ao longo do estudo. Fazendo com que a composição de matéria orgânica se apresentasse de forma semelhante à do poço, sugerindo uma predominância de características autóctones em ambos os ambientes.

Através da análise da matéria orgânica tornou-se evidente que o poço e a nascente apresentaram maior similaridade, ambos caracterizados por compostos orgânicos predominantemente autóctones. Essa semelhança sugere que, enquanto o exutório foi diretamente influenciado por fontes externas e antrópicas, o poço e a nascente mantiveram características de matéria orgânica mais estáveis e menos sujeitas a alterações sazonais ou antrópicas.

De forma isolada, a análise da matéria orgânica, apesar de fornecer informações sobre a composição e as características dos compostos presentes nos sistemas hídricos, não permite determinar se a matéria orgânica encontrada nos diferentes ambientes superficial e subterrâneo provém de uma mesma fonte orgânica. Embora seja possível identificar similaridades nas assinaturas, como a presença T1 Triptofano, isso não garante que eles tenham a mesma origem ou que estejam diretamente conectados entre si. Para elucidar essa questão, seria necessário complementar essa abordagem com técnicas adicionais, como o uso de traçadores isotópicos ou análises mais avançadas que permitam rastrear a origem e o percurso desses compostos orgânicos entre os compartimentos hídricos.

O terceiro segmento do estudo concentrou-se na aplicação da cromatografia iônica, a fim detalhar os fluxos de ânions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) e cátions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) entre os sistemas hídricos ao longo do tempo. A análise permitiu identificar como o uso agrícola do solo na Bacia do Rio Lopei influenciou a mobilidade dos nutrientes. Em especial, foram observadas variações nos teores de NO_3^- e PO_4^{3-} , que se mostraram sensíveis às mudanças sazonais.

A nascente permaneceu praticamente inalterada ao longo do estudo cromatográfico, apresentando apenas processos de diluição durante os períodos mais chuvosos, reforçando sua preservação e menor influência de fontes externas. Por outro lado, o exutório mostrou forte influência superficial e antrópica. O poço, por sua vez, demonstrou uma relação direta com os eventos de precipitação: conforme a chuva aumentou, registrou-se o aumento simultâneo nas concentrações de NO_3^- e PO_4^{3-} , sugerindo processos de infiltração que transportaram nutrientes para o ambiente subterrâneo.

A Bacia do Rio Lopei, caracterizada por sua relativa homogeneidade, apresentou conectividade entre os ambientes superficial e subterrâneo, conforme indicado pelas respostas cromatográficas. Essa conectividade foi particularmente observada no poço e no exutório, onde padrões semelhantes de mobilidade de ânions e cátions, demonstraram a influência antrópica, especialmente durante os períodos de maior precipitação. Diferentemente da análise isolada da matéria orgânica, através da cromatografia, foi possível validar a hipótese central do presente trabalho, demonstrando a existência de conectividade entre os ambientes superficial e subterrâneo na Bacia do Rio Lopei.

No caso do poço, os dados indicaram características típicas de um ambiente antropizado, reforçadas pela proximidade de residências ao seu redor. Adicionalmente, não foi possível verificar se a construção do poço respeitava a distância mínima de 30 metros em relação a fossas, conforme estabelecido pela Instrução Técnica DR nº 10, de 30 de maio de 2017, do DAEE/SP, para poços do tipo escavados ou cacimba.

O presente estudo enfrentou desafios, particularmente relacionados à ausência de padronização nos métodos de análise destinados a ambientes com baixa concentração de matéria orgânica, como a nascente e o poço. Embora essa limitação possa restringir a comparabilidade e a reprodutibilidade dos resultados, não comprometeu a confiabilidade dos dados obtidos neste trabalho. No entanto, a falta de protocolos analíticos, bem como a calibração dos equipamentos para análise de Espectroscopia de Fluorescência e UV-Vis na nascente e no poço dificultou a identificação dos compostos.

A ausência de uma perspectiva integrada desses ambientes também pode ser interpretada como um reflexo da fragmentação institucional no manejo dos recursos hídricos. Muitas vezes, as decisões de gestão são tomadas de forma isolada, sem considerar a conectividade entre os ambientes hídricos, o que resulta em estratégias pouco eficazes para preservar a qualidade da água e garantir sua disponibilidade em longo prazo. Portanto, a integração entre esses ambientes deve ser vista não apenas como uma necessidade científica, mas como um imperativo para a preservação dos ecossistemas e o bem-estar das populações, a curto, médio e longo prazo.

Por fim, a integração das ferramentas de Engenharia Ambiental e da Análise Geológica tem o potencial de transformar a compreensão do manejo e gestão dos recursos hídricos. A interdisciplinaridade deve ser um pilar para superar as lacunas existentes e fornecer respostas científicas e técnicas às demandas emergentes em um cenário de crescente pressão sobre os recursos hídricos. Apenas assim será possível alcançar uma gestão hídrica sustentável, que respeite os limites dos sistemas naturais enquanto atende às necessidades da sociedade.

5.1 ESTUDOS FUTUROS

Para estudos futuros, a caracterização e identificação de defensivos agrícolas na água despontam como uma possível abordagem para rastrear compostos lixiviados e transportados pelo escoamento superficial, permitindo verificar sua

presença simultânea nos ambientes superficial e subterrâneo. Do ponto de vista analítico, recomenda-se o aprofundamento na caracterização da MOD por meio da associação das técnicas espectroscópicas utilizadas com métodos de fracionamento por resinas ou cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Da mesma forma, análises isotópicas de carbono e nitrogênio poderiam fornecer informações mais precisas quanto à origem e ao grau de processamento da matéria orgânica nos diferentes compartimentos.

Além disso, propõe-se a inclusão de monitoramentos em escala temporal mais refinada, como campanhas sazonais com maior frequência amostral durante eventos hidrológicos extremos (chuvas intensas e períodos de estiagem), a fim de melhor compreender os pulsos de entrada e transformação da MOD e de íons em resposta a variabilidades climáticas. A modelagem hidrológica acoplada a modelos de transporte de solutos também representa um avanço metodológico relevante, contribuindo para a simulação do comportamento da MOD ao longo do perfil do solo e sua transferência entre compartimentos hídricos.

Além disso, o uso do Sistema de Informação Geográfica (SIG) pode ser aplicado no mapeamento de áreas de recarga e descarga de aquíferos, na identificação de conexões hidráulicas entre rios e aquíferos e na avaliação da vulnerabilidade das zonas de interação a processos de contaminação. A realização de análises espaciais avançadas, como a interpolação de níveis freáticos e a modelagem do fluxo de água subterrânea. Além disso, a visualização de informações em mapas tridimensionais facilita a identificação de padrões e a comunicação dos resultados.

Por fim, destaca-se a necessidade de estudos interdisciplinares que articulem dados hidrológicos, geoquímicos, uso do solo e microbiologia ambiental, especialmente para a compreensão de processos de transformação da MOD em ambientes anóxicos, ainda pouco explorados.

REFERÊNCIAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13895: Testes de bombeamento em poços para captação de água subterrânea**. Rio de Janeiro, 1997.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12244: Construção de poço para captação de água subterrânea**. Rio de Janeiro, 2006.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495-1: Poço tubular - Parte 1: Terminologia e classificação**. Rio de Janeiro, 2007.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12212: Projeto de poço para captação de água subterrânea**. Rio de Janeiro, 2017.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9898/1987**. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. [s.l.: s.n].
- ALFARRAH, N.; WALRAEVENS, K. Groundwater Overexploitation and Seawater Intrusion in Coastal Areas of Arid and Semi-Arid Regions. **Water**, v. 10, n. 2, p. 143, 2018.
- ALMEIDA, T. A. B.; MONTENEGRO, A. A. D. A.; MACKAY, R.; et al. Hydrogeological trends in an alluvial valley in the Brazilian semiarid: Impacts of observed climate variables change and exploitation on groundwater availability and salinity. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 53, p. 101784, 2024.
- APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23 ed. Washington, EUA. 2017
- ARMSTRONG, F. A. J.; BOALCH, G. T. The ultra-violet absorption of sea water. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 41, n. 3, p. 591-597, 1961.
- AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; DOS SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. **Oecologia Australis**, v. 12, n. 01, p. 66–77, 2008.
- BACK, W. Hydromythology and ethnohydrology in the New World. **Water Resources Research**, v. 17, n. 2, p. 257–287, 1981.
- BADE, M. R. ROCHA, A.S. Caracterização Histórica e Evolução Temporal do Uso e Cobertura da Terra na Bacia Hidrográfica do Paraná 3. In: Anderson sandro da Rocha; Maicol Rafael Bade. (Org.). Geografia da Bacia Hidrográfica do Paraná 3: fragilidades e potencialidades socioambientais. 1ed. 2018
- BAKER, A.; LAMONT-BLACK, J. (2001). Fluorescence of dissolved organic matter as a natural tracer of groundwater. **Ground water**, v. 39, n. 5, p. 745.

BAKER, A.; CUMBERLAND, S. A.; BRADLEY, C.; BUCKLEY, C.; BRIDGEMAN, J. To what extent can portable fluorescence spectroscopy be used in the real-time assessment of microbial water quality? **Science of the Total Environment**, v. 532, p. 14–19, 2015.

BANERJEE, D.; GANGULY, S. A Review on the Research Advances in Groundwater–Surface Water Interaction with an Overview of the Phenomenon. **Water**, v. 15, n. 8, p. 1552, 2023. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

BANKS, E. W.; SIMMONS, C. T.; LOVE, A. J.; et al. Fractured bedrock and saprolite hydrogeologic controls on groundwater/surface-water interaction: a conceptual model (Australia). **Hydrogeology Journal**, v. 17, n. 8, p. 1969–1989, 2009.

BASILIKO, N.; BLODAU, C.; ROEHM, C.; BENGTSON, P.; MOORE, T. R. Regulation of Decomposition and Methane Dynamics across Natural, Commercially Mined, and Restored Northern Peatlands. **Ecosystems**, v. 10, n. 7, p. 1148–1165, 2007.

BATISTA, I. D. P.; MORAIS, L. R. B.; FILPI, T. C. F. C. M.; GUIMARÃES, R. A.; ATHAYDE, G. B.; FERNANDES, C. V. S. Influência da precipitação na exploração de água subterrânea na Bacia Hidrográfica do Paraná 3. **XXV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, p. 1-10, 2023.

BEM, C. C.; DOMBROSKI, L. F. Manual de procedimentos analíticos aplicado ao monitoramento de parâmetros associados à qualidade da água em corpos aquáticos. Revisado por KOZAK, C.; PRADO, L. L. do. Departamento de Hidráulica e Saneamento. UFPR. 118 p. 2016

BENALCAZAR, P.; DIOCHON, A. C.; KOLKA, R.; et al. The impact of land conversion from boreal forest to agriculture on soil health indicators. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 102, n. 3, p. 651–658, 2022.

BERDOUKI, A. A.; BESHARAT, S.; ZEINALZADEH, K.; CRUZ, C. The effect of soil texture, layering, and water head on the accuracy of infiltration rate and infiltration model. **Irrigation and Drainage**, v. 73, n. 3, p. 846–865, 2024.

BERKOWITZ, B. Characterizing flow and transport in fractured geological media: A review. **Advances in Water Resources**, v. 25, n. 8–12, p. 861–884, 2002.

BERLANDA, A.; BAUM, C. A.; BECEGATO, V. A.; SOUZA, N. C. V. D. L. D. Avaliação temporal e espacial da qualidade das águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Desquite, Santa Catarina. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 1, p. 45–51, 2021.

BOELEN, R. **Water, Power and Identity**. 0 ed. Routledge, 2015.

BOLAN, N. S.; ADRIANO, D. C.; CURTIN, D. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. **Advances in Agronomy**. v. 78, p.215–272, 2003. Elsevier.

BOLAN, N. S.; ADRIANO, D. C.; KUNHIKRISHNAN, A.; et al. Dissolved Organic Matter. **Advances in Agronomy**. v. 110, p.1–75, 2011. Elsevier.

BORGES, V. M.; FAN, F. M.; REGINATO, P. A. R.; ATHAYDE, G. B. Groundwater recharge estimating in the Serra Geral aquifer system outcrop area - Paraná State, Brazil. **Águas Subterrâneas**, v. 31, n. 4, p. 338, 2017.

BORSATO, V. A.; MENDONÇA, F. A. (2013). A Dinâmica dos sistemas atmosféricos no verão 2012-2013 no Paraná e em Campo Mourão. **SIMPÓSIO DE ESTUDOS URBANOS: A dinâmica das cidades e a produção do espaço**, v. 2, p. 1-30.

BOSE, Aswathy; THOMAS, I.; ABRAHAM, E. Fluorescence spectroscopy and its applications: A Review. **Int. J. Adv. Pharm. Res**, v. 8, n. 1, p. 1-8, 2018.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2008.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 888, de 23 de novembro de 2021**. Estabelece critérios e padrões de qualidade para o monitoramento das águas, disciplinando seu uso e manejo sustentável. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2021.

BUAINAIN, A. M.; ALVES, E. R. DE A.; SILVEIRA, J. M. F. J. DA; et al. (ORGS.). **O mundo rural no Brasil do século 21: a formação de um novo padrão agrário e agrícola**. 1a edição ed. Brasília, DF: Embrapa, 2014.

CAROL, E. S.; KRUSE, E. E. Hydrochemical variability associated with rainfall regime: a case study in the coastal wetland of the outer Río de la Plata Estuary, Argentina. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 10, p. 907, 2016.

CARSTEA, E. M. Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. **Water Pollution**, 2012. IntechOpen.

CARSTEA, E. M.; POPA, C. L.; BAKER, A.; BRIDGEMAN, J. In situ fluorescence measurements of dissolved organic matter: A review. **Science of The Total Environment**, v. 699, p. 134361, 2020.

ČESONIENĖ, L.; ŠILEIKIENĖ, D.; ČITEIKĖ, L.; MOZGERIS, G.; TAKAYOSHI, K. (2023). The Impact of Organic and Intensive Agricultural Activity on Groundwater and Surface Water Quality. **Water**, v.15, n.6, p.1240. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15061240>

CHAGAS, V. B. P.; CHAFFE, P. L. B.; BLÖSCHL, G. Climate and land management accelerate the Brazilian water cycle. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 5136, 2022.

CHANTIGNY, M. H. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. **Geoderma**, v. 113, n. 3–4, p. 357–380, 2003.

CHAPELLE, F. H. **Dissolved Organic Carbon in Groundwater Systems**. Guelph, Ontario, Canada: The Groundwater Project, 2022. 58 p. ISBN: 978-1-77470-016-7.

CHEN, M.; PRICE, R. M.; YAMASHITA, Y.; JAFFÉ, R. Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics. **Applied Geochemistry**, v. 25, n. 6, p. 872–880, 2010.

CHEN, M.; PRICE, R. M.; YAMASHITA, Y.; JAFFÉ, R. (2010). Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics. **Applied Geochemistry**, v. 25, n. 6, p. 872-880.

CHENG, Y.; WANG, J.; MARY, B.; et al. Soil pH has contrasting effects on gross and net nitrogen mineralizations in adjacent forest and grassland soils in central Alberta, Canada. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 57, p. 848–857, 2013.

CHRISTENSEN, J. Autofluorescence of Intact Food - An Exploratory Multi-way Study. 156 f. PhD Thesis. Quality and Technology. Department of Food Science, The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark, 2005.

CHOW, A. T.; ULUS, Y.; HUANG, G.; KLINE, M. A.; CHEAH, W. Challenges in quantifying and characterizing dissolved organic carbon: Sampling, isolation, storage, and analysis. **Journal of Environmental Quality**, v. 51, n. 5, p. 837–871, 2022.

CLARET, F.; SCHÄFER, T.; BAUER, A.; BUCKAU, G. Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. **Science of The Total Environment**, v. 317, n. 1–3, p. 189–200, 2003.

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

CONNOLLY, C. T.; CARDENAS, M. B.; BURKART, G. A.; SPENCER, R. G. M.; MCCLELLAND, J. W. Groundwater as a major source of dissolved organic matter to Arctic coastal waters. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1479, 2020.

COSTA, A. C.; DUPONT, F.; BIER, G.; et al. Assessment of aquifer recharge and groundwater availability in a semiarid region of Brazil in the context of an interbasin water transfer scheme. **Hydrogeology Journal**, v. 31, n. 3, p. 751–769, 2023.

COSTA, T. A. C. R.; OLIVEIRA, B. O. S.; VALENTE, K. S. Avaliação da qualidade de águas de poços cacimbas e rasos no município de Humaitá-AM. **Revista EDUCamazônia - Educação Sociedade e Meio Ambiente**, v. 10, n. 1, p. 157-172, 2018. ISSN: 2318-8766.

CURCIO, G. R.; BONNET, A. Análise de erosão em nascentes e segmento de rio, município de Toledo, Paraná. Dados eletrônicos Documentos / Embrapa Florestas,; 323) - Colombo: Embrapa Florestas, 2018.

DAEE/SP. **Instrução Técnica DR nº 10, de 30 de maio de 2017**. Estabelece diretrizes e procedimentos técnicos para outorga e uso de recursos hídricos no Estado de São Paulo. Departamento de Águas e Energia Elétrica, São Paulo, 2017.

DHANJAI; SINHA, A.; ZHAO, H.; CHEN, J.; MUGO, S. M. Determination of Chemical Oxygen Demand: An Analytical Approach. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. p.B9780124095472145172, 2018. Elsevier.

DIAS ZANELLA, J. R.; TOMAZONI, J. C.; DE AGUIAR, W. Determinação da Erosão e Transporte de Sedimentos em Bacia Hidrográfica do Sudoeste do Paraná. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 16, n. 4, p. 2103–2118, 2023.

DING, H.; GAO, H.; ZHU, M.; et al. Spectral and molecular insights into the characteristics of dissolved organic matter in nitrate-contaminated groundwater. **Environmental Pollution**, v. 355, p. 124202, 2024.

DING, H.; ZHENG, M.; YAN, L.; et al. Spectral and molecular insights into the variations of dissolved organic matter in shallow groundwater impacted by surface water recharge. **Water Research**, v. 273, p. 122978, 2025.

DITTMAR, T.; STUBBINS, A. Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems. **Treatise on Geochemistry**. p.125–156, 2014. Elsevier.

DITZEL, L.; SPILL, C.; GASSMANN, M. Event based high resolution measurement of DOC-concentration and quality in a rural headwater catchment. , 29. jan. 2024. Biogeochemistry: Rivers & Streams.

DON, A.; SCHULZE, E.-D. Controls on fluxes and export of dissolved organic carbon in grasslands with contrasting soil types. **Biogeochemistry**, v. 91, n. 2–3, p. 117–131, 2008.

DONG, H.; ZHOU, Z. Spectroscopic Indices Reveal Spatiotemporal Variations of Dissolved Organic Matter in Subtropical Karst Cave Drip Water. **Water**, v. 16, n. 17, p. 2438, 2024.

DOU, F.; WRIGHT, A. L.; HONS, F. M. Dissolved and Soil Organic Carbon after Long-Term Conventional and No-Tillage Sorghum Cropping. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 39, n. 5–6, p. 667–679, 2008.

DUTT, V.; SHARMA, N. Potable water quality assessment of traditionally used springs in a hilly town of Bhaderwah, Jammu and Kashmir, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 1, p. 30, 2022.

DWARAKISH, G. S.; GANASRI, B. P. Impact of land use change on hydrological systems: A review of current modeling approaches. (L. De Stefano, Org.) **Cogent Geoscience**, v. 1, n. 1, p. 1115691, 2015.

ESHLEMAN, K. N. Hydrological consequences of land use change: A review of the state-of-science. In: R. S. DeFries; G. P. Asner; R. A. Houghton (Orgs.); **Geophysical Monograph Series**. v. 153, p.13–29, 2004. Washington, D. C.: American Geophysical Union.

FEITOSA, Fernando A. Carneiro et al. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. CPRM, 2008.

FELZER, B. S.; CRONIN, T. W.; MELILLO, J. M.; KICKLIGHTER, D. W.; SCHLOSSER, C. A. Importance of carbon-nitrogen interactions and ozone on ecosystem hydrology during the 21st century. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 114, n. 1, p. 2009.

FERNANDEZ, O. V. Q.; CALEGARI, M. R.; BINDA, A. L.; MEITH, J. C.; AZEVEDO, S. T.; FOGAÇA, T. K. Meio Físico. In: FEIDEN, A. (org.). **Plano da bacia hidrográfica do Paraná 3: Características gerais da bacia**. Cascavel, 2011.

FETTER, Charles Willard; BOVING, Thomas; KREAMER, David. **Contaminant hydrogeology**. Waveland Press, 2017.

FORD, Derek; WILLIAMS, Paul D. **Karst hydrogeology and geomorphology**. John Wiley & Sons, 2007.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. (2006). **Proteção da Qualidade da Água Subterrânea: Um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais**. The World Bank, p.144.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. (1979). **Groundwater**. Prentice-Hall, Inc., Englewood. 604p.

GALVAN, K. A.; MEDEIROS, R. C.; MARTINS NETO, R. P.; et al. Análise ambiental macroscópica e a qualidade da água de nascentes na bacia do Rio São Domingos/SC, Brasil. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 1, p. 165–176, 2020.

GARCIA, J. M.; MANTOVANI, P.; GOMES, R. C.; et al. Degradação ambiental e qualidade da água em nascentes de rios urbanos. **Sociedade & Natureza**, v. 30, n. 1, p. 228–254, 2018.

GELLER, A. Degradation and formation of refractory DOM by bacteria during simultaneous growth on labile substrates and persistent lake water constituents. **Swiss Journal of Hydrology**, v. 47, n. 1, p. 27–44, 1985.

GERIS, J.; COMTE, J.-C.; FRANCHI, F.; et al. Surface water-groundwater interactions and local land use control water quality impacts of extreme rainfall and flooding in a vulnerable semi-arid region of Sub-Saharan Africa. **Journal of Hydrology**, v. 609, p. 127834, 2022.

GIAMPÁ, C. E. Q.; GONÇALES, V. G. **Águas subterrâneas e poços tubulares profundos–2ª ed.** Oficina de Textos, 2013.

GIMENES, Karen Zauner; DA CUNHA-SANTINO, Marcela Bianchessi; BIANCHINI JR, Irineu. Decomposição de matéria orgânica alóctone e autóctone em ecossistemas aquáticos. **Oecologia australis**, v. 14, n. 4, p. 1036-1073, 2010.

GOMES, P. M.; MELO, C.; VALE, V. S. (2005). Avaliação dos impactos ambientais em nascentes na cidade de Uberlândia – MG. **Sociedade & Natureza**, Uberlândia, v. 17, n. 32, p. 103-120.

GOMEZ RUIZ, H.; HERNÁNDEZ GARCIADIEGO, L. Validation of the use of ion chromatography to assess compliance with water quality regulations by studying water quality in the Lacantún River in southwest Mexico. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 19, p. 8108–8123, 2022.

GONDAR, D.; THACKER, S. A.; TIPPING, E.; BAKER, A. Functional variability of dissolved organic matter from the surface water of a productive lake. **Water Research**, v. 42, n. 1–2, p. 81–90, 2008.

GONZAGA, M. I. S.; DIAS, N. S. Qualidade do solo em agroecossistemas. In Dias, N. S., Brígido, A. R., & Souza, A. C. M. Manejo e conservação dos solos e da água. São Paulo: Livraria da Física, 2013.

GOODDY, D. C.; HINSBY, K. Organic Quality of Groundwaters. In: W. M. Edmunds; P. Shand (Orgs.); **Natural Groundwater Quality**. 1º ed, p.59–70, 2008. Wiley.

GROVER, V. I. Impact of Climate Change on the Water Cycle. In: S. Shrestha; A. K. Anal; P. A. Salam; M. Van Der Valk (Orgs.); **Managing Water Resources under Climate Uncertainty**, Springer Water. p.3–30, 2015. Cham: Springer International Publishing.

GUGGENBERGER, G.; KAISER, K. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. **Geoderma**, v. 113, n. 3–4, p. 293–310, 2003.

GULGUNDI, M. S.; SHETTY, A. Identification and Apportionment of Pollution Sources to Groundwater Quality. **Environmental Processes**, v. 3, n. 2, p. 451–461, 2016.

GUPTA, R.; KUMAR SHARMA, P. A review of groundwater-surface water interaction studies in India. **Journal of Hydrology**, v. 621, p. 129592, 2023.

GUTIERREZ-JURADO, K. Y.; PARTINGTON, D.; SHANAFIELD, M. Taking theory to the field: streamflow generation mechanisms in an intermittent, Mediterranean catchment. 21. jan. 2021. Groundwater hydrology/Modelling approaches.

HAIDER, H.; AL, W.; HAYDAR, S. A Review of Dissolved Oxygen and Biochemical Oxygen Demand Models for Large Rivers. .

HAO, X. H.; LIU, S. L.; WU, J. S.; et al. Effect of long-term application of inorganic fertilizer and organic amendments on soil organic matter and microbial biomass in three subtropical paddy soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 81, n. 1, p. 17–24, 2008.

HARIRAM, N. P.; MEKHA, K. B.; SUGANTHAN, V.; SUDHAKAR, K. Sustainalism: An Integrated Socio-Economic-Environmental Model to Address Sustainable Development and Sustainability. **Sustainability**, v. 15, n. 13, p. 10682, 2023.

HE, Q.; GAO, L.; WANG, Z.; et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in several independent water bodies: possible sources and land-use effects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 25, p. 33241–33253, 2021.

HEATH, R. C. **Basic Ground-Water Hydrology**. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 1983. (Water-Supply Paper, 2220). 86 p.

HONGVE, D. (1999). Production of dissolved organic carbon in forested catchments. **Journal of Hydrology**, v. 224, n.3-4, p. 91-99. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(99\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(99)00132-8)

HUANG, P.-M.; WANG, M.-K.; CHIU, C.-Y. Soil mineral–organic matter–microbe interactions: Impacts on biogeochemical processes and biodiversity in soils. **Pedobiologia**, v. 49, n. 6, p. 609–635, 2005.

HUGUET, A.; VACHER, L.; RELEXANS, S.; et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 6, p. 706–719, 2009.

HUI, T.; JIZHONG, D.; SHIMIN, M.; ZHUANG, K.; YAN, G. Application of water quality index and multivariate statistical analysis in the hydrogeochemical assessment of shallow groundwater in Hailun, northeast China. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 27, n. 3, p. 651–667, 2021.

HUO, P.; GAO, P. Seasonal changes of dissolved CO₂ and its linkage with optical characteristics of DOM in groundwater in agricultural areas. **Journal of Hydrology**, v. 643, p. 131927, 2024.

IPCC, 2023: Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115.

ISAKSEN, I. S. A.; GRANIER, C.; MYHRE, G.; et al. Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5138–5192, 2009.

JEON, P.; CHO, S.; HUR, J.; et al. Close Association between Stream Water Quality and Fluorescence Properties of Dissolved Organic Matter in Agriculture-Dominated Watersheds. **Water**, v. 14, n. 16, p. 2459, 2022.

JIAO, N.; CAI, R.; ZHENG, Q.; et al. Unveiling the enigma of refractory carbon in the ocean. **National Science Review**, v. 5, n. 4, p. 459–463, 2018.

JIAO, N.; LIU, J.; EDWARDS, B.; et al. Correcting a major error in assessing organic carbon pollution in natural waters. **Science Advances**, v. 7, n. 16, p. eabc7318, 2021.

JIE, H.; KHAN, I.; ALHARTHI, M.; ZAFAR, M. W.; SAEED, A. Sustainable energy policy, socio-economic development, and ecological footprint: The economic significance of natural resources, population growth, and industrial development. **Utilities Policy**, v. 81, p. 101490, 2023.

JOKAM NENKAM, T. L. L.; KRINGEL, R.; FANTONG, W. Y.; et al. Hydrochemistry of nutrients in groundwater under farmland in the Benue River Basin, North-Cameroon. **Environmental Earth Sciences**, v. 81, n. 7, p. 209, 2022.

JUNG, S. H.; KIM, J. S. Modeling the Effect of Hyporheic Flow on Solute Residence Time Distributions in Surface Water. **Water**, v. 15, n. 11, p. 2038, 2023. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G.; HAUMAIER, L.; ZECH, W. Dissolved organic matter sorption on sub soils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy. **European Journal of Soil Science**, v. 48, n. 2, p. 301–310, 1997.

KAISER, K.; KALBITZ, K. Cycling downwards – dissolved organic matter in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 52, p. 29–32, 2012.

KALBITZ, K.; SCHWESIG, D.; SCHMERWITZ, J.; et al. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 35, n. 8, p. 1129–1142, 2003.

KARAMOUZ, M.; AHMADI, A.; AKHBARI, M. **Groundwater Hydrology: Engineering, Planning, and Management**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. ISBN: 978-1-4398-9121-6

KATZ, R. W.; BROWN, B. G. Extreme events in a changing climate: Variability is more important than averages. **Climatic Change**, v. 21, n. 3, p. 289–302, 1992.

KELLERMAN, A. M.; GUILLEMETTE, F.; PODGORSKI, D. C.; et al. Unifying Concepts Linking Dissolved Organic Matter Composition to Persistence in Aquatic Ecosystems. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 5, p. 2538–2548, 2018.

KNAPIK, H.; FERNANDES, C.; AZEVEDO, J. 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**, v. 19, n. 4, p. 214–225, 2014.

KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; DE AZEVEDO, J. C. R.; et al. Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 3, p. 104, 2015.

KONIKOW, L. F.; BREDEHOEFT, J. D. (1992). Ground-water models cannot be validated. **Advances in Water Resources**, v. 15, n.1, p.75-83.

KOZAK, C.; LEITHOLD, J.; DO PRADO, L. L.; et al. Adaptive monitoring approach to assess dissolved organic matter dynamics during rainfall events. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 7, p. 423, 2021.

KUMAR, M.; RAMANATHAN, AL.; KESHARI, A. K. Understanding the extent of interactions between groundwater and surface water through major ion chemistry and multivariate statistical techniques. **Hydrological Processes**, v. 23, n. 2, p. 297–310, 2009.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. Baltimore, MD: Springer, 2006. 954 p. ISBN: 978-0-387-46312-4

LAZAROTTO, D. V.; SCHNEIDER, S. I.; BAUCHSPIESS, K.; et al. Análise da potabilidade da água em poços rasos no município de Caiçara no Rio Grande do Sul. **Ciência e Natura**, v. 42, p. e86–e86, 2020.

LEITHOLD, J.; FERNANDES, C. V. S.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. D. Quantitative characterization of organic matter in urbanized drainage basins as a basis for the application of Water Resources Management Instruments. **RBRH**, v. 22, n. 0, 2017.

LEITHOLD, J.; FERNANDES, C. V. S.; RODRIGUES DE AZEVEDO, J. C.; KAVISKI, E. Water quality assessment for organic matter load in urban rivers considering land cover dynamics. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 8, p. 959, 2023.

LELOUP, M.; NICOLAU, R.; PALLIER, V.; YÉPRÉMIAN, C.; FEUILLADE-CATHALIFAUD, G. Organic matter produced by algae and cyanobacteria: Quantitative and qualitative characterization. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 6, p. 1089–1097, 2013.

LEMM, J. U.; VENOHR, M.; GLOBEVNIK, L.; et al. Multiple stressors determine river ecological status at the European scale: Towards an integrated understanding of river status deterioration. **Global Change Biology**, v. 27, n. 9, p. 1962–1975, 2021.

LEONARDO, H. C. L. **Funcionamento hidropedológico de uma topossequência e a produção de água em uma bacia hidrográfica de primeira ordem no oeste paranaense**, 20. maio 2020. Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, Piracicaba: Universidade de São Paulo.

LEWANDOWSKI, J.; MEINIKMANN, K.; KRAUSE, S. Groundwater–Surface Water Interactions: Recent Advances and Interdisciplinary Challenges. **Water**, v. 12, n. 1, p. 296, 2020. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

LI, J.; LUO, G.; HE, L.; XU, J.; LYU, J. Analytical Approaches for Determining Chemical Oxygen Demand in Water Bodies: A Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 47–65, 2018.

LIANG, Y.; MA, R.; WANG, Y.; et al. Hydrogeological controls on ammonium enrichment in shallow groundwater in the central Yangtze River Basin. **Science of The Total Environment**, v. 741, p. 140350, 2020.

LIAO, J.; HUANG, Q. H.; LIU, G. N.; et al. Seasonal hydrological change shaping the relationship between dissolved organic matter and land use in the middle reaches of the Yangtze river. **Biogeochemistry**, v. 163, n. 3, p. 329–345, 2023.

LIBÂNIO, M. (2010). **Fundamentos da qualidade e tratamento de água**. 3 ed. Campinas – SP: Editora Átomo, 2010. 496p.

LIU, D.; YU, H.; GAO, H.; FENG, H.; ZHANG, G. Applying synchronous fluorescence and UV-vis spectra combined with two-dimensional correlation to characterize structural composition of DOM from urban black and stinky rivers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 15, p. 19400–19411, 2021.

LOCKE, K. A. Impacts of land use/land cover on water quality: A contemporary review for researchers and policymakers. **Water Quality Research Journal**, v. 59, n. 2, p. 89–106, 2024.

LU, Y.; DAI, L.; YAN, G.; et al. Effects of various land utilization types on groundwater at different temporal scales: a case study of Huocheng plain, Xinjiang, China. **Frontiers in Environmental Science**, v. 11, p. 1225916, 2023.

LUAN, X.-B.; WU, P.-T.; SUN, S.-K.; et al. Impact of Land Use Change on Hydrologic Processes in a Large Plain Irrigation District. **Water Resources Management**, v. 32, n. 9, p. 3203–3217, 2018.

LUO, Y.; ZHOU, Q.; PENG, D.; YAN, W.; ZHAO, M. Key influence of hydrogeological, geochemical, and geological structure factors on runoff characteristics in karst catchments. **Journal of Hydrology**, v. 623, p. 129852, 2023.

LUZZADDER-BEACH, S.; BEACH, T.; HUTSON, S.; KRAUSE, S. Sky-earth, lake-sea: climate and water in Maya history and landscape. **Antiquity**, v. 90, n. 350, p. 426–442, 2016.

MARTÍNEZ-NÁJERA, J. D. On the coupling of water cycle components. . p.15–26, 2013. New Forest, UK.

MAIE, N.; YANG, C.; MIYOSHI, T.; PARISH, K.; JAFFÉ, R. (2005). Chemical characteristics of dissolved organic matter in an oligotrophic subtropical wetland/estuarine. **Limnology and Oceanography**, v. 50, n. 1, p. 23-35.

MACHADO, José Luiz Flores. **Águas subterrâneas e poços: uma jornada através dos tempos**. EST Edições-Suliani-Letra & Vida, 2008.

MANIKANDAN, E.; RAJMOHAN, N.; ANBAZHAGAN, S. Monsoon impact on groundwater chemistry and geochemical processes in the shallow hard rock aquifer. **Catena**, v. 195, p. 104766, 2020.

MAZZILLI, S. R.; KEMANIAN, A. R.; ERNST, O. R.; JACKSON, R. B.; PIÑEIRO, G. Priming of soil organic carbon decomposition induced by corn compared to soybean crops. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 75, p. 273–281, 2014.

MCDONOUGH, L. K.; ANDERSEN, M. S.; BEHNKE, M. I.; et al. A new conceptual framework for the transformation of groundwater dissolved organic matter. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 2153, 2022.

MCDONOUGH, L. K.; RUTLIDGE, H.; O'CARROLL, D. M.; et al. Characterisation of shallow groundwater dissolved organic matter in aeolian, alluvial and fractured rock aquifers. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 273, p. 163–176, 2020.

MCDOWELL, W. H. Dissolved organic matter in soils—future directions and unanswered questions. **Geoderma**, v. 113, n. 3–4, p. 179–186, 2003.

MCKNIGHT, D. M.; BOYER, E. W.; WESTERHOFF, P. K.; et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 1, p. 38–48, 2001.

MELO, J. G.; BRITO, L. M.; SANTOS, E. C. L.; et al. Qualidade físico-química e microbiológica da água de nascentes da bacia hidrográfica do Rio Coruripe, Alagoas-Brasil. **Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 53–67, 2024.

MEYBOOM, Peter. Mass-transfer studies to determine the groundwater regime of permanent lakes in hummocky moraine of western Canada. **Journal of Hydrology**, v. 5, p. 117-142, 1967.

MICHALSKI, R.; JABŁONSKA, M.; SZOPA, S.; ŁYKO, A. Application of Ion Chromatography with ICP-MS or MS Detection to the Determination of Selected

Halides and Metal/Metalloids Species. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 133–150, 2011.

MISHRA, B.; KUMAR, P.; SARASWAT, C.; CHAKRABORTY, S.; GAUTAM, A. Water Security in a Changing Environment: Concept, Challenges and Solutions. **Water**, v. 13, n. 4, p. 490, 2021.

MOLLE, F.; WESTER, P.; HIRSCH, P. River basin closure: Processes, implications and responses. **Agricultural Water Management**, v. 97, n. 4, p. 569–577, 2010.

MONTOVANI, C. **Condutividade elétrica e cloretos como indicador da qualidade de água**, 26. maio 2021. Doutora em Tecnologia, Campinas: Universidade Estadual de Campinas.

MOUCHOS, E. M.; JOHNES, P. J.; BUSS, H. L.; et al. Geochemical cycling in aquifers contributes to the transport, storage and transfer of anthropogenically-derived phosphorus to surface waters. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, 2022. Frontiers.

NITSCHKE, P. R. et al. Atlas Climático do Estado do Paraná. Londrina: IAPAR, 2024.

NEINA, D. The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2019, p. 1–9, 2019.

NOWICKI, S.; LAPWORTH, D. J.; WARD, J. S. T.; THOMSON, P.; CHARLES, K. Tryptophan-like fluorescence as a measure of microbial contamination risk in groundwater. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 782–791, 2019.

NUNES, K. G.; COSTA, R. N. T.; CAVALCANTE, I. N.; et al. Groundwater resources for agricultural purposes in the Brazilian semi-arid region. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 26, n. 12, p. 915–923, 2022.

O'DRISCOLL, C.; MCGILLICUDDY, E.; CROOT, P.; et al. Tracing sources of natural organic matter, trihalomethanes and metals in groundwater from a karst region. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 11, p. 12587–12600, 2020.

OKI, T.; KANAE, S. <http://www.jstor.org> Global Hydrological Cycles and World Water Resources. **Science, New Series**, v. 313, n. 5790, p. 1068–1072, 2006.

OLIVEIRA, P. A. **Relação solo-relevo assistida por árvore de decisão**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Geografia, 128 p. Marechal Cândido Rondon, 2019. (Dissertação de Mestrado).

OLIVEIRA, P. T.; RAMIRES, I. Análise da qualidade das águas de poços rasos no assentamento Itamarati em Ponta Porã, Mato Grosso do Sul. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 8, n. 3, p. 88, 2019.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4. ed. Geneva: OMS, 2017.

PAK, H. Y.; CHUAH, C. J.; YONG, E. L.; SNYDER, S. A. Effects of land use configuration, seasonality and point source on water quality in a tropical watershed: A case study of the Johor River Basin. **Science of The Total Environment**, v. 780, p. 146661, 2021.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. (2012). **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012. Tradução.

PEREIRA, T. Y. Z.; ATHAYDE, C. V. M.; ATHAYDE, G. B. (2022). The Ajuricaba Basin Creek chemical signature of water resources: Geological sources and anthropogenic contributions. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 117, p. 103868.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, n. 2, p. 133–149, 1997.

PRIORI, A. et al. História do Paraná: séculos XIX e XX. A imigração. pp. 35-46. ISBN 978- 85-7628-587-8. Maringá: Eduem, 2012

POETER, E.; FAN, Y.; CHERRY, J.; WOOD, W.; MACKAY, D. **Groundwater in Our Water Cycle: Getting to Know Earth's Most Important Fresh Water Source**. Guelph, Ontario, Canada: The Groundwater Project, 2020. 136 p. ISBN: 978-1-7770541-1-3.

PONTILLER, B.; MARTÍNEZ-GARCÍA, S.; LUNDIN, D.; PINHASSI, J. Labile Dissolved Organic Matter Compound Characteristics Select for Divergence in Marine Bacterial Activity and Transcription. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, p. 588778, 2020.

PULROLNIK, K. Transformações do Carbono no Solo.

RANI, M.; JOSHI, H.; KUMAR, K.; BHATT, D. K.; KUMAR, P. Climate change scenario of hydro-chemical analysis and mapping spatio-temporal changes in water chemistry of water springs in Kumaun Himalaya. **Environment, Development and Sustainability**, v. 23, n. 3, p. 4659–4674, 2021.

REN, T.; UKALSKA-JARUGA, A.; SMRECZAK, B.; CAI, A. Dissolved organic carbon in cropland soils: A global meta-analysis of management effects. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 371, p. 109080, 2024.

RIBEIRO, K. H.; FAVARETTO, N.; DIECKOW, J.; et al. Quality of surface water related to land use: a case study in a catchment with small farms and intensive vegetable crop production in southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 2, p. 656–668, 2014.

RIBEIRO, P. L.; PITANN, B.; BANEDJSCHAFIE, S.; MÜHLING, K. H. Effectiveness of three nitrification inhibitors on mitigating trace gas emissions from different soil textures under surface and subsurface drip irrigation. **Journal of Environmental Management**, v. 359, p. 120969, 2024.

REESE, R. S.; CUNNINGHAM, K. J. **Hydrogeology of the gray limestone aquifer in southern Florida**. US Geological Survey, 2000.

ROCHA, A. S.; BADE, M. R. Geografia da Bacia Hidrográfica do Paraná 3; Fragilidades e potencialidades socioambientais. Jundiaí, SP. Ed. In House, 2018, 314 p.

ROCHA, A. S. BADE, M. R.; DE NÓBREGA, M. T.; CUNHA, J. E. MARTINS, V. M. Os Compartimentos de Paisagem na Bacia Hidrográfica do Paraná 3: relação solo-relevo e uso da terra. In ROCHA, A. S.; BADE, M. R. Geografia da Bacia Hidrográfica do Paraná 3; Fragilidades e potencialidades socioambientais. Jundiaí, SP. Ed. In House, 2018, 314 p

ROMERO GONZÁLEZ-QUIJANO, C.; HERRERO ORTEGA, S.; CASPER, P.; GESSNER, M. O.; SINGER, G. A. Dissolved organic matter signatures in urban surface waters: spatio-temporal patterns and drivers. **Biogeosciences**, v. 19, n. 11, p. 2841–2853, 2022.

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 70–80, 1995.

SACCÒ, M.; BLYTH, A. J.; HUMPHREYS, W. F.; et al. Tracking down carbon inputs underground from an arid zone Australian calcrete. (J. Liu, Org.) **PLOS ONE**, v. 15, n. 8, p. e0237730, 2020.

SANDRO DA ROCHA, A.; TERESA DE NÓBREGA, M.; EDÉZIO DA CUNHA, J. As unidades de paisagem, as vertentes características e os sistemas pedológicos na bacia hidrográfica do Paraná 3. **Ateliê Geográfico**, v. 12, n. 1, p. 51–70, 2018.

SANTI, P. M.; MCCRAY, J. E.; MARTENS, J. L. Investigating cross-contamination of aquifers. **Hydrogeology Journal**, v. 14, n. 1–2, p. 51–68, 2006.

SANTOS, G.; PAULINO, G.; BORGES, G.; SANTIAGO, A.; SILVA, G. Avanços analíticos baseados em modelos de calibração de primeira ordem e espectroscopia UV-Vis para avaliação da qualidade da água: Uma revisão - parte 1. **Química Nova**, 2021b.

SCANLON, B. R.; HEALY, R. W.; COOK, P. G. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. **Hydrogeology Journal**, 2002.

SCARBOROUGH, V. L. Ecology and Ritual: Water Management and the Maya. **Latin American Antiquity**, v. 9, n. 2, p. 135–159, 1998.

SCHMIDT, M. W. I.; TORN, M. S.; ABIVEN, S.; et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, v. 478, n. 7367, p. 49–56, 2011.

SCHNEIDER, S. I.; GOLOMBIESKI, J. I.; SEBEN, D.; et al. Water quality in individual groundwater supply systems in Southern Brazil. **Ciência e Natura**, v. 43, p. e65, 2021.

SEBEN, D.; TOEBE, M.; WASTOWSKI, A. D.; et al. Water quality variables and emerging environmental contaminant in water for human consumption in Rio Grande do Sul, Brazil. **Environmental Challenges**, v. 5, p. 100266, 2021.

SENESI, N.; MIANO, T. M.; BRUNETTI, G. Humic-like Substances in Organic Amendments and Effects on Native Soil Humic Substances. **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. p.531–593, 1996. Elsevier.

SENESI, N.; MIANO, T. M.; PROVENZANO, M. R. Fluorescence spectroscopy as a means of distinguishing fulvic and humic acids from dissolved and sedimentary aquatic sources and terrestrial sources. In: B. Allard; H. Borén; A. Grimvall (Orgs.); **Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment**, Lecture Notes in Earth Sciences. v. 33, p.63–73, 1991.

SENESI, N. (1993). Organic pollutant migration in soils as affected by soil organic matter. Molecular and mechanistic aspects. In: Migration and fate of pollutants in soils and subsoils. Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, p. 47-74.

SHIMADZU. TOC-Control V Software User Manual, 2003.

SIEPAK, M.; LEWANDOWSKA, A.; SOJKA, M. Variability in the Chemical Composition of Spring Waters in the Postomia River Catchment (Northwest Poland). **Water**, v. 15, n. 1, p. 157, 2022.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. (2006). **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SOPHOCLEOUS, M. (2002). Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. **Hydrogeology Journal**, v. 10, p. 52-67.

SOLDATOVA, E.; DONG, Y.; LI, J.; et al. Nitrogen transformation and pathways in the shallow groundwater–soil system within agricultural landscapes. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 43, n. 1, p. 441–459, 2021.

SORENSEN, JAMES P.R.; BAKER, A.; CUMBERLAND, S. A.; et al. Real-time detection of faecally contaminated drinking water with tryptophan-like fluorescence: defining threshold values. **Science of The Total Environment**, v. 622–623, p. 1250–1257, 2018.

SORENSEN, J. P. R.; LAPWORTH, D. J.; MARCHANT, B. P.; et al. In-situ tryptophan-like fluorescence: A real-time indicator of faecal contamination in drinking water supplies. **Water Research**, v. 81, p. 38–46, 2015.

SORENSEN, J. P. R.; LAPWORTH, D. J.; READ, D. S.; et al. Tracing enteric pathogen contamination in sub-Saharan African groundwater. **Science of The Total Environment**, v. 538, p. 888–895, 2015.

SORENSEN, J. P. R.; SADHU, A.; SAMPATH, G.; et al. Are sanitation interventions a threat to drinking water supplies in rural India? An application of tryptophan-like fluorescence. **Water Research**, v. 88, p. 923–932, 2016.

SORENSEN, J.P.R.; VIVANCO, A.; ASCOTT, M. J.; et al. Online fluorescence spectroscopy for the real-time evaluation of the microbial quality of drinking water. **Water Research**, v. 137, p. 301–309, 2018.

SOUZA, A. D. G.; SILVA, L. F. Avaliação da influência das atividades agrícolas sobre a qualidade da água nas nascentes no Rio Mogi-Guaçu - Município de Bom Repouso (MG). **Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade**, Curitiba, v. 12, n. 25, p. 17-29, 2023

SPARLING, G. P.; HART, P. B. S.; AUGUST, J. A.; LESLIE, D. M. A comparison of soil and microbial carbon, nitrogen, and phosphorus contents, and macro-aggregate stability of a soil under native forest and after clearance for pastures and plantation forest. **Biology and Fertility of Soils**, v. 17, n. 2, p. 91–100, 1994.

STUTTER, M.; GRAEBER, D.; WEIGELHOFER, G. Available Dissolved Organic Carbon Alters Uptake and Recycling of Phosphorus and Nitrogen from River Sediments. **Water**, v. 12, n. 12, p. 3321, 2020.

SUN, C. Y.; LIU, J. S.; WANG, Y.; et al. Effect of long-term cultivation on soil organic carbon fractions and metal distribution in humic and fulvic acid in black soil, Northeast China. **Soil Research**, v. 50, n. 7, p. 562, 2012.

TAYE, M. T.; WILLEMS, P.; BLOCK, P. Implications of climate change on hydrological extremes in the Blue Nile basin: A review. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 4, p. 280–293, 2015.

TEODORIU, C.; BELLO, O. An Outlook of Drilling Technologies and Innovations: Present Status and Future Trends. **Energies**, v. 14, n. 15, p. 4499, 2021.

THRANE, J.-E.; HESSEN, D. O.; ANDERSEN, T. The Absorption of Light in Lakes: Negative Impact of Dissolved Organic Carbon on Primary Productivity. **Ecosystems**, v. 17, n. 6, p. 1040–1052, 2014.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 4, p. 463–466, 1981.

TIAN, P.; LIAN, H.; WANG, Z.; et al. Effects of Deep and Shallow Tillage with Straw Incorporation on Soil Organic Carbon, Total Nitrogen and Enzyme Activities in Northeast China. **Sustainability**, v. 12, n. 20, p. 8679, 2020.

TIECHER, T. (org.). Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais no sul do Brasil: práticas alternativas de manejo visando a conservação do solo e da água. Porto Alegre: UFRGS, 2016.

- TIPPING, E.; CORBISHLEY, H. T.; KOPRIVNJAK, J.-F.; et al. Quantification of natural DOM from UV absorption at two wavelengths. **Environmental Chemistry**, v. 6, n. 6, p. 472, 2009.
- TOHVER, I. M.; HAMLET, A. F.; LEE, S. Impacts of 21st-Century Climate Change on Hydrologic Extremes in the Pacific Northwest Region of North America. **JAWRA Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 6, p. 1461–1476, 2014.
- TOLENTINO, P. L. M.; POORTINGA, A.; KANAMARU, H.; et al. Projected Impact of Climate Change on Hydrological Regimes in the Philippines. (M. deCastro, Org.) **PLOS ONE**, v. 11, n. 10, 2016.
- TOTH, Jozsef. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. **Journal of geophysical research**, v. 68, n. 16, p. 4795–4812, 1963.
- TOTSCHKE, K. U.; AMELUNG, W.; GERZABEK, M. H.; et al. Microaggregates in soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 181, n. 1, p. 104–136, 2018.
- TRAVERSA, A.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N. Properties of dissolved organic matter in forest soils: Influence of different plant covering. **Forest Ecology and Management**, v. 256, n. 12, p. 2018–2028, 2008.
- TRENBERTH, K. E.; FASULLO, J. T.; KIEHL, J. Earth's Global Energy Budget. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 90, n. 3, p. 311–324, 2009.
- UHL, A.; HAHN, H. J.; JÄGER, A.; et al. Making waves: Pulling the plug—Climate change effects will turn gaining into losing streams with detrimental effects on groundwater quality. **Water Research**, v. 220, p. 118649, 2022.
- UNSAL, Turkan; OK, Sonay Sozudogru. Description of characteristics of humic substances from different waste materials. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 3, p. 239–242, 2001.
- VAIPHEI, S. P.; KURAKALVA, R. M.; SAHADEVAN, D. K. Water quality index and GIS-based technique for assessment of groundwater quality in Wanaparthy watershed, Telangana, India. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 36, p. 45041–45062, 2020.
- VAN TOL, J. J.; LORENTZ, S. A. Hydrogeological Interpretation of Regional Soil Information to Conceptualize Groundwater–Surface Water Interactions. **Vadose Zone Journal**, v. 17, n. 1, p. 1–13, 2018.
- VIEIRA FILHO, J. E. R.; GASQUES, J. G. (Orgs.). **Agricultura, transformação produtiva e sustentabilidade**. Brasília: Ipea, 2016. 391 p. ISBN: 978-85-7811-280-6.
- VINCKÉ, O.; MABILE, C. Interactive Drilling: the Up-To-Date Drilling Technology. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 4, p. 343–356, 2004.

VIONE, D.; MINERO, C.; CARENA, L. Fluorophores in surface freshwater: importance, likely structures, and possible impacts of climate change. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 23, n. 10, p. 1429–1442, 2021.

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, v. 79, n. 1–2, p. 185–191, 2005.

VOGT, C., WONDERGEM, C.S., WECKHUYSEN, B.M. (2023). Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. In: Wachs, I.E., Bañares, M.A. (eds) Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_11

VOLKEN, N. J.; MINOTI, R. T.; ALVES, C. M. D. A.; VERGARA, F. E. Analyzing the impact of agricultural water-demand management on water availability in the Urubu River basin – Tocantins, Brazil. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 17, n. 4, p. 1–23, 2022.

WAGNER, S.; SCHUBOTZ, F.; KAISER, K.; et al. Soothsaying DOM: A Current Perspective on the Future of Oceanic Dissolved Organic Carbon. **Frontiers in Marine Science**, v. 7, p. 341, 2020.

WANG, C.; HU, X.; LIU, Y.; JIN, G. Sources, spectral characteristics, and fluxes of dissolved organic matter in coastal groundwater and river water in western Guangdong, China. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, p. 995190, 2022.

WANG, H.; XU, J.; LIU, X.; et al. Effects of long-term application of organic fertilizer on improving organic matter content and retarding acidity in red soil from China. **Soil and Tillage Research**, v. 195, p. 104382, 2019.

WANG, X.; LIU, L. The Impacts of Climate Change on the Hydrological Cycle and Water Resource Management. **Water**, v. 15, n. 13, p. 2342, 2023.

WARD, S. E.; BARDGETT, R. D.; MCNAMARA, N. P.; ADAMSON, J. K.; OSTLE, N. J. Long-Term Consequences of Grazing and Burning on Northern Peatland Carbon Dynamics. **Ecosystems**, v. 10, n. 7, p. 1069–1083, 2007.

WARDINSKI, K. M.; HOTCHKISS, E. R.; JONES, C. N.; et al. Water-Soluble Organic Matter From Soils at the Terrestrial-Aquatic Interface in Wetland-Dominated Landscapes. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 127, n. 9, 2022.

WEISS, Joachim. Handbook of Ion Chromatography, 3 Volume Set. John Wiley & Sons, 2016.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3–4, p. 202–222, 2000.

WILDHABER, Y.; LIECHTI, R.; ALEWELL, C. Organic matter dynamics and stable isotope signature as tracers of the sources of suspended sediment. **Biogeosciences**, v. 9, n. 6, p. 1985–1996, 2012.

WINTER, T. C.; HARVEY, J. W.; FRANKE, O. L.; ALLEY, W. M. (2000). **Groundwater and surface water: a single resource**. Diane Publishing, p.79.

WILCOX, L. J.; LIU, Z.; SAMSET, B. H.; et al. Accelerated increases in global and Asian summer monsoon precipitation from future aerosol reductions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 20, n. 20, p. 11955–11977, 2020.

WU, P.; CHRISTIDIS, N.; STOTT, P. Anthropogenic impact on Earth's hydrological cycle. **Nature Climate Change**, v. 3, n. 9, p. 807–810, 2013.

XIAO, P.; WAN, J.; CHENG, J.; WANG, X.; ZHAO, X. Study on Hydrochemical Characteristics and Interactions between Groundwater and Surface Water in the Dongting Lake Plain. **Water**, v. 16, n. 7, p. 964, 2024.

XIAO-GANG, L.; LI, F.; BHUPINDERPAL-SINGH; ZED, R.; ZHENG-YAN, Z. Soil management changes organic carbon pools in alpine pastureland soils. **Soil and Tillage Research**, v. 93, n. 1, p. 186–196, 2007.

YAMASHITA, Y.; JAFFÉ, R.; MAIE, N.; TANOUE, E. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). **Limnology and Oceanography**, v. 53, n. 5, p. 1900–1908, 2008.

YANG, F.; TANG, C.; ANTONIETTI, M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 10, p. 6221–6239, 2021.

YANG, X.; ZHANG, Y.; LIU, Q.; GUO, J.; ZHOU, Q. Progress in the interaction of dissolved organic matter and microbes (1991–2020): a bibliometric review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 12, p. 16817–16829, 2022.

YU, G.; WANG, J.; LIU, L.; et al. The analysis of groundwater nitrate pollution and health risk assessment in rural areas of Yantai, China. **BMC Public Health**, v. 20, n. 1, p. 437, 2020.

ZARK, M.; DITTMAR, T. Universal molecular structures in natural dissolved organic matter. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 3178, 2018.

ZHANG, W.; ZHU, G.; QIU, D.; et al. Effects of agricultural activities on hydrochemistry in the Shiyang River Basin, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 5, p. 12269–12282, 2022.

ZHAO, Y.; SONG, K.; LI, S.; MA, J.; WEN, Z. Characterization of CDOM from urban waters in Northern-Northeastern China using excitation-emission matrix fluorescence

and parallel factor analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 15, p. 15381–15394, 2016.

APÊNDICE 1

 APÊNDICE 1	APÊNDICE 1 – Planilha de Artigos Formato: xlsx
---	--