



## IV-125 - ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NO RIO EMOGUAÇU, ESTUÁRIO DE PARANAGUÁ, PARANÁ/BRASIL

### **Samanta Teixeira Medeiros<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Campus Curitiba.

### **Ludmila da Cruz Souza<sup>(2)</sup>**

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Campus Curitiba.

### **Guilherme Luiz Goncalves de Souza<sup>(3)</sup>**

Graduado em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual do Paraná - Campus Paranaguá, mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

### **Bárbara Alves de Lima<sup>(4)</sup>**

Engenheira Ambiental e Sanitarista na FAE Centro Universitário, mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental/UTFPR, doutorado no Programa de Pós-Graduação Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental/UFPR.

### **Júlio César Rodrigues de Azevedo<sup>(5)</sup>**

Graduado em Licenciatura e Bacharelado em Química, mestrado em Química/UEM, doutorado em Ecologia de Sistemas Aquáticos Continentais/UEM. Professor titular da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Cidade Industrial, Curitiba - PR, 81280-340 - Brasil - Tel: (41) 3279-6800 - e-mail: jrazevedo@utfpr.edu.br.

## **RESUMO**

Neste estudo constam os resultados do estudo da matéria orgânica dissolvida através da determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) e dos espectros de emissão de fluorescência em 3D, em amostras de água do rio Emboguaçu, situado no município de Paranaguá, litoral do Paraná. Também foi realizada a concentração de cafeína para a confirmação das análises realizadas pelos espectros de emissão de fluorescência. Pelos espectros EMM de emissão de fluorescência foi possível verificar que uma fração do COD nas águas do Rio Emboguaçu, foram provenientes de efluentes domésticos, principalmente nos pontos mais próximos da nascente, com menor influência dos mares. Estes resultados podem ser confirmados pela concentração de cafeína encontrada nas mesmas amostras. A concentração de cafeína foi verificado valor mínimo de 20,67 e máximo de 403,26 ng L<sup>-1</sup>, sendo o maior valor máximo obtido no Ponto 2 (próximo da nascente) com influência de bairro com densidade populacional elevado.

**PALAVRAS-CHAVE:** emissão de fluorescência, carbono orgânico, efluentes domésticos, estuário.

## **INTRODUÇÃO**

A contaminação dos recursos hídricos é um problema não só relacionado ao meio ambiente, mas está diretamente ligada a saúde pública. Para águas superficiais em geral, a questão de qualidade se resume à sua capacidade de sustentar os ecossistemas aquáticos e os usos humanos, no que diz respeito a potabilidade e a balneabilidade das mesmas, assim como no abastecimento doméstico, no uso agrícola e industrial (ANTONIAZZI, 2016).

A espectrofotometria por fluorescência 3D é uma técnica analítica que permite a identificação e quantificação de compostos orgânicos em amostras de água fluvial. A medição da fluorescência emitida por compostos orgânicos quando excitados em diferentes comprimentos de onda, fornecendo informações sobre a natureza química dos compostos orgânicos presentes na amostra (CHIMENEZ, 2011; NASCIMENTO, 2018).



Pelos espectros de matriz emissão-excitação (EMM), é possível observar picos específicos que caracterizam certos compostos, dentre eles, a matéria orgânica natural (MON), que é formada por uma mistura de moléculas de diferentes tamanhos (lábil e refratária) como as substâncias húmicas (SH) (BURLAKOVSKY et al., 2013).

Coble (1996) realizou um dos primeiros estudos envolvendo a utilização de MEE, onde observou-se picos de emissão, que estão relacionados com a matéria orgânica dissolvida, sendo eles: pico A (Ex/Em: 260/380-460 nm) e C (Ex/Em: 350/420-480 nm), relacionado as SH terrestres; pico B (Ex/Em: 275/0 nm) e T (Ex/Em: 275/340 nm), caracterizando compostos semelhantes as proteínas (ex.: Tirosina e Triptofano respectivamente); pico M (Ex/Em: 312/380-420 nm), que está relacionado às SH marinhas.

Um estudo realizado por Ianoski et al. (2013), ainda salienta que a presente técnica pode ser utilizada para indicar a presença de esgotos domésticos. Em estudos realizados por Baker (2001) também é observado que em áreas a jusante de estações de tratamento de esgoto (ETE), é possível relacionar uma maior intensidade de fluorescência nas regiões de excitação-emissão relacionadas a ácidos fúlvicos e proteínas.

Por fim, a espectrofotometria por emissão de fluorescência 3D é uma técnica não destrutiva e que não requer a adição de reagentes químicos à amostra. Isso significa que a amostra pode ser reutilizada para outras análises, o que é uma vantagem significativa em termos de custo e tempo. Além disso, a técnica é relativamente simples e rápida, o que a torna uma opção atraente para o monitoramento de águas fluviais urbanas em larga escala (LYRA, 2017).

Esta pesquisa visa estudar a matéria orgânica dissolvida em amostras de água do Rio Emboguaçu, através da espectroscopia de emissão de fluorescência e da análise de COD.

## MATERIAIS E MÉTODOS

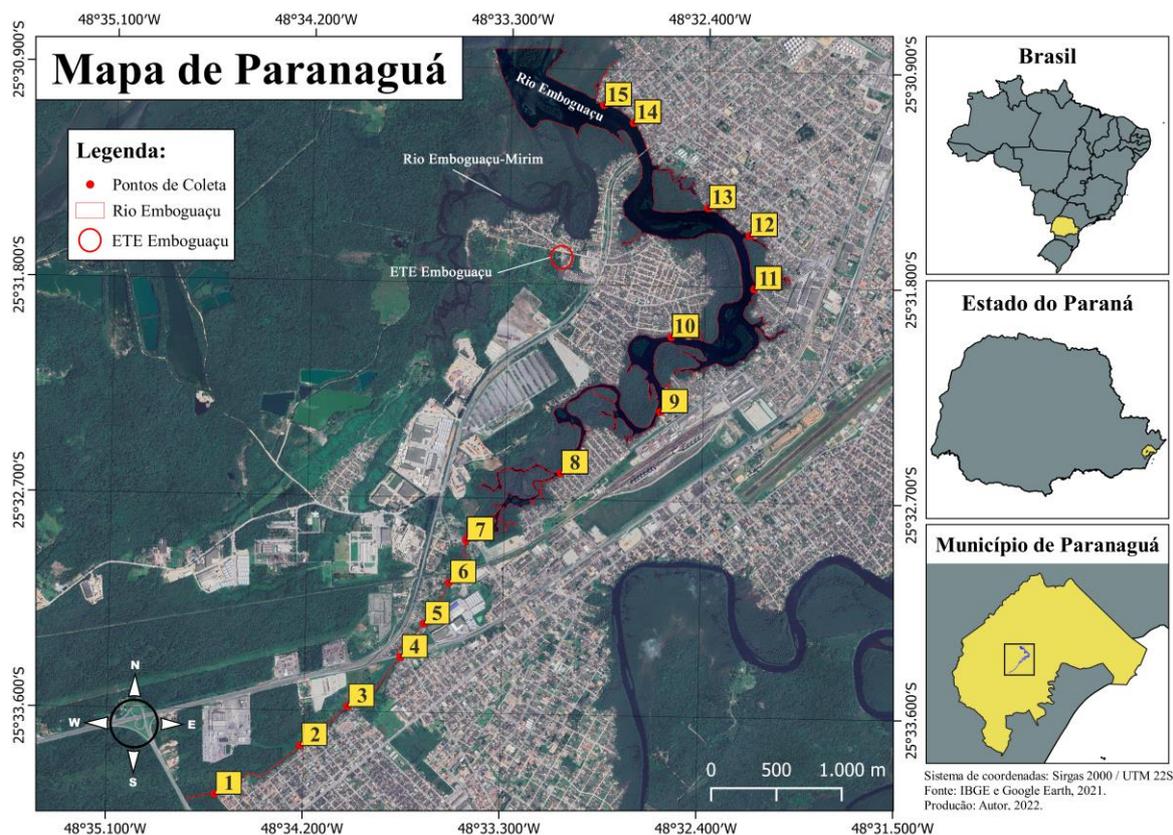
De acordo com o Instituto Águas Paraná (2018), o rio Emboguaçu está classificado como um corpo d'água de classe 3, conforme a Resolução do CONAMA nº 357 de 25 de março de 2005, que classifica os corpos d'água e estabelece diretrizes para o seu enquadramento, bem como critérios e padrões para o lançamento de efluentes.

O rio Emboguaçu, afluente do Rio Itiberê, localiza-se no município de Paranaguá (Figura 1), região litorânea do Paraná. A cidade ocupa uma área de 826,431 km<sup>2</sup>, com uma população estimada de 157.378 habitantes e densidade de 169,92 hab./km<sup>2</sup> (IBGE 2022). O município está a apenas 5 metros acima do nível do mar, tendo uma temperatura média anual de 21,5 °C, também se localiza entre três ambientes de fragilidade ambiental extrema, sendo estes: Serra do Mar, Planície de Restinga e Manguezal (CANEPARO & BRANDALIZE, 2008).

O rio Emboguaçu possui cerca de 10 km de extensão e seu leito percorre a porção oeste da cidade, onde, às suas margens, encontram-se manguezais e intensa urbanização. Em sua margem esquerda, encontra-se o rio Emboguaçu-Mirim, onde nas suas proximidades encontra-se a Estação de Tratamento de Esgoto Emboguaçu (ETE Emboguaçu), a qual despeja o efluente em seu leito, que por sua vez deságua no rio Emboguaçu e por fim na baía de Paranaguá (KRAMER et al., 2021), sendo que um estudo de Fernandes (2012), mostra que há entrada de esgoto in natura no rio Emboguaçu, principalmente, na estação do verão, onde há um aumento populacional devido à alta temporada nas praias, além de uma maior pluviosidade na região durante essa época.

As análises de fluorescência foram realizadas no equipamento Fluorescence Spectrophotometer Cary Eclipse, com varredura de 250 a 600 nm de excitação e emissão. Para a geração destes espectros as amostras foram filtradas (0,45 µm) foi aplicado uma velocidade de varredura de 240 nm.min<sup>-1</sup>, fenda de 5 nm e cubeta de quartzo multifacetada de 1 cm, tendo água destilada como prova em branco. As leituras de absorbância na região do UV-Vis (realizadas no dia da amostragem) foram obtidas na faixa de comprimento de onda entre 200 e 700 nm, através do espectrofotômetro Cary 50, utilizando uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e água destilada como prova em branco.

A análise do COD foi realizada empregando um analisador TOC V-CPH da Shimadzu (Laboratório da Engenharia Ambiental, UFPR).



**Figura 1: Pontos amostrados no rio Emboguaçu, região do estuário do Município de Paranaguá.**

## RESULTADOS

Os resultados dos espectros de emissão-excitação o qual nos permite identificar compostos em uma mistura, revelando informações valiosas sobre a identidade e a quantidade de compostos fluorescentes em uma amostra, bem como sobre suas interações moleculares.

A princípio, foi possível observar a existência de regiões de picos dentro dos espectros de emissão-excitação, sendo eles os picos A, B, C, M e T. Diferentes compostos podem ser associados à essas respectivas regiões do espectro da matriz emissão-excitação (MEE), conforme Tabela 1.

A interpretação dos resultados dos espectros MEE em amostras de águas fluviais do Rio Emboguaçu pode fornecer informações valiosas sobre a qualidade da água e os potenciais impactos das atividades humanas, como o despejo irregular de esgoto doméstico e o funcionamento de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), nesse caso em específico, a ETE Emboguaçu, através dos Picos B e T que são provenientes de materiais lábeis de efluentes domésticos.

Foi observado mudanças nos picos de fluorescência ao longo do rio, indicando variações na composição química da matéria orgânica dissolvida.

A Figura 2 constam os espectros MEE dos pontos mais próximos da nascente (1 e 2) e na Figura 3 constam os espectros MEE dos pontos próximos da sua foz (Pontos 14 e 15), sendo que os pontos próximos da nascentes apresentam maiores influências de despejos urbanos domésticos, indicando alterações nas intensidades dos



picos. Os MEE, apresentaram os picos A, B, C, M e T (Tabela 1), em intensidades diferentes, os quais compreendem uma gama de compostos fluorescentes específicos para cada pico.

**Tabela 1: Principais picos\* analisados nos espectros de matriz excitação-emissão (MEE) e suas características.**

Pico	Região espectral (emissão/excitação)	Característica do pico
Pico A	430/230 nm	Pode estar associado a compostos aromáticos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Podem ser SHs.
Pico C	450/330 nm	Pode indicar a presença de compostos orgânicos mais complexos, como matéria orgânica dissolvida (MOD), que pode incluir produtos de degradação de matéria orgânica. Podem ser de SHs
Pico M	375/310 nm	Pode estar relacionado a compostos fúlvicos e húmicos, que são componentes da MOD e podem exibir fluorescência nessa região. SHs de águas marinhas
Pico B	340/230	Pode ser atribuído a compostos como aminoácidos e proteínas, que muitas vezes exibem fluorescência na região do UV
Pico T	320/280	Pode indicar a presença de compostos como triptofano, um aminoácido que pode exibir fluorescência nessa região do espectro.

\*BAKER et al., 2004; RODRIGUES et al., 2014; RIVAS et al., 2015; KRAMER, 2021.

Da nascente à foz foi observada diminuição gradual dos picos B e T. Este fato pode estar relacionado com região com menor coleta e tratamento dos esgotos domésticos e menor vazão do rio. Também, a presença de picos fracos observados nos espectros MEE indicam menor concentração de fluoróforos próximos da foz (Pontos 14 e 15). Isso pode ser devido à diluição natural que ocorre devido aos efeitos da maré ou à possível degradação ou atenuação dos compostos ao longo do percurso, pois os picos B e T representam compostos mais lábeis.

Já as intensidades dos picos A, C e M que aparecem em ambas regiões indicam a presença de compostos aromáticos, principalmente, de SHs terrestre (Picos A e C) e marinho (Pico M).

Os Pontos 1 e 2 apresentaram todos os picos (A, B, C, M e T), em intensidades diferentes, indicando uma gama de compostos orgânicos dissolvidos, lábeis (B e T) e refratários (A, C e M).

O efeito da atividade antropogênica na região pode ser confirmado pela variação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), onde foi observado valor mínimo de carbono orgânico dissolvido (COD) próximo da foz que foi de 8,59 mg L<sup>-1</sup> e máximo de 34,63 mg L<sup>-1</sup> próximo da nascente. O mesmo efeito foi observado para a concentração do nitrogênio amoniacal (NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), sua concentração variou de 0,23 (foz) a 0,66 mg L<sup>-1</sup> (nascente). O mesmo foi observado para a concentração do ortofosfato, variando de 1,45 a 0,09 mg L<sup>-1</sup> da nascente para a foz, respectivamente.

Foi observado aumento da concentração no sentido da nascente para a maioria dos parâmetros analisados, que pode estar relacionado a entrada de efluentes domésticos, menor influência da maré e decomposição de plantas aquáticas.

Obviamente que estas variações estão relacionadas principalmente com a diluição, mas as altas concentrações na nascente indicam entrada de matéria orgânica e nutrientes, principalmente por despejos que apresentam matéria orgânica lábil e nutrientes, como efluentes domésticos. Este fator foi confirmado através da variação da concentração de cafeína, que apresentou uma variação, da nascente para a foz, de 403,26 a 20,67 ng L<sup>-1</sup>, apesar de ter sido observado um pico de cafeína próximo da foz (170,08 ng L<sup>-1</sup>).

Outro fator que afeta os compostos dissolvidos na água foi observado por Souza et al. (2019) que considera a hipótese sobre o trânsito de caminhões que transportam grãos que caem nas ruas próximas do porto devido a poeira, após trituração pelo trânsito, ser arrastada aos ecossistemas aquáticos.

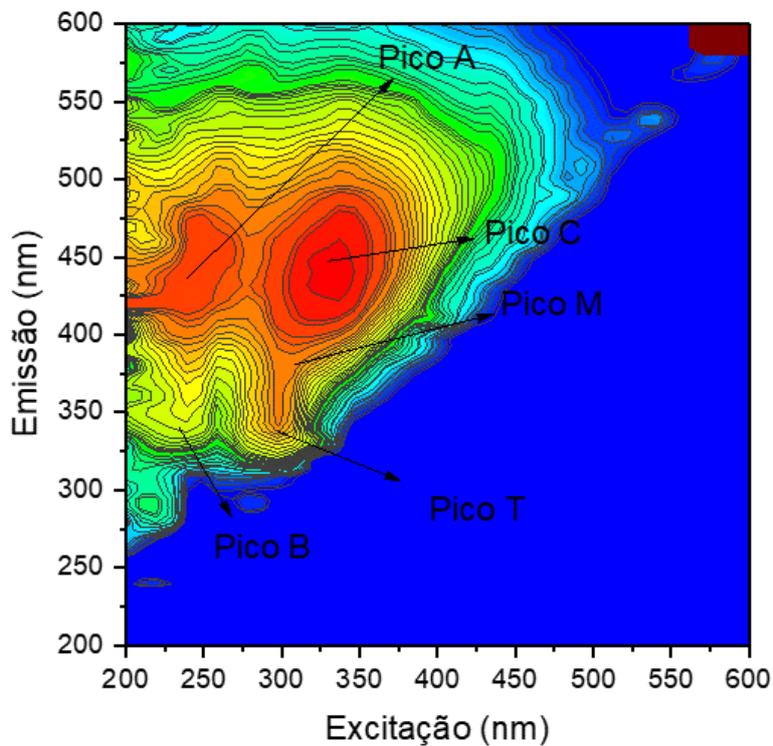
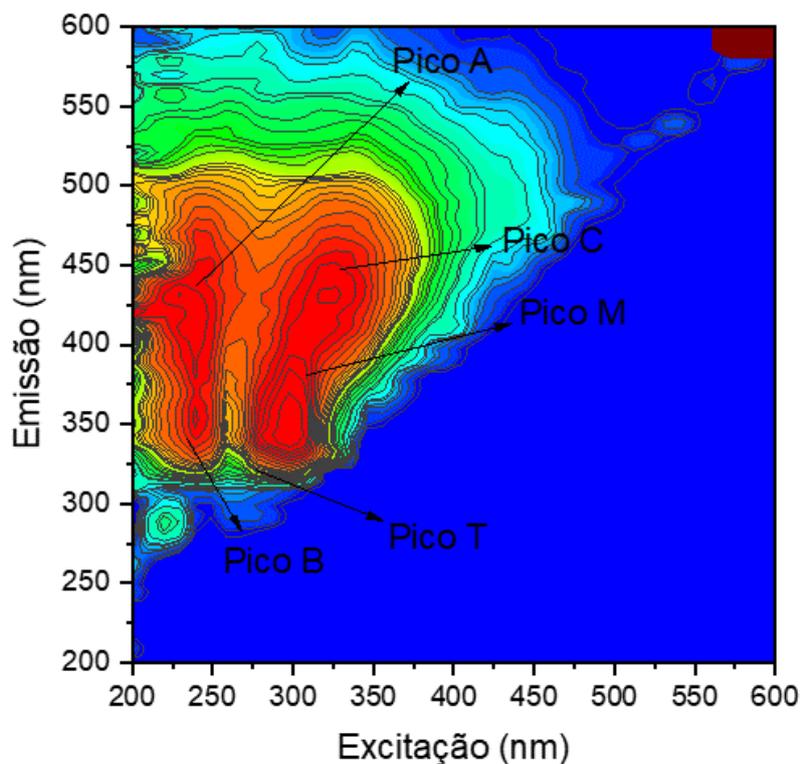
**Ponto 1****Ponto 2**

Figura 2: Espectros da matriz excitação-emissão das amostras de água do Rio Emboguaçu. Pontos (I) e (II), próximo da nascente.

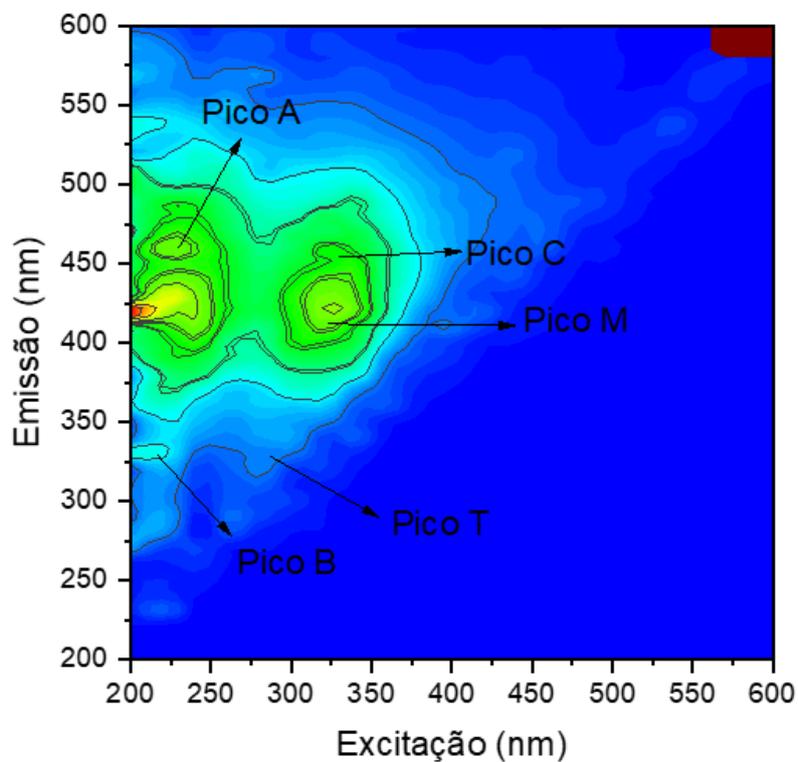
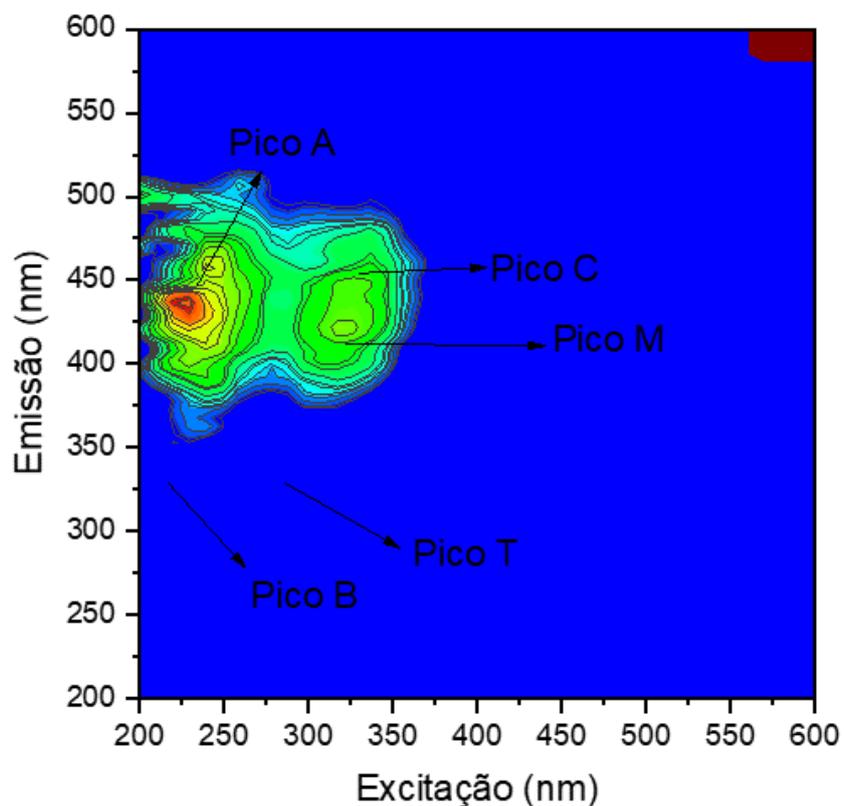
**Ponto 14****Ponto 15**

Figura 3: Espectros da matriz excitação-emissão das amostras de água do Rio Emboguaçu. Pontos (I) e (II), próximo da nascente, e dos Pontos (III) e (IV) próximos a sua foz.



A cafeína teve valor mínimo de 20,67 ng L<sup>-1</sup> e máximo de 403,26 ng L<sup>-1</sup>, apesar de aparecer em mais pontos da jusante, os maiores valores ocorreram na região da nascente, mais especificamente no ponto 2. Vale destacar que o referido ponto se encontra em uma região visualmente impactada e eutrofizada, onde existem várias residências em que os seus moradores afirmam despejarem seus esgotos no corpo hídrico.

Como mencionado anteriormente, a cafeína é um indicador da presença de esgotos domésticos, que confirmam assim que o carbono orgânica dissolvido, apresentando as bandas T e B nos espectros de fluorescência são provenientes de efluentes domésticos.

## CONCLUSÕES

A avaliação da matéria orgânica dissolvida, através dos espectros de emissão de fluorescência, principalmente, da matriz excitação-emissão, forneceu dados sobre a entrada de matéria orgânica lábil, principalmente, de efluentes domésticos (Picos B e T), que podem ser confirmados pela variação da concentração de COD, nutrientes e cafeína, principalmente na nascente em relação a sua foz. Estes resultados possibilitaram concluir a existência de indícios de impactos ambientais ocorrendo predominantemente na região da nascente.

## AGRADECIMENTOS

A Bolsa de Produtividade em Pesquisa CNPq (processo 312478/2022-4) e a Chamada Pública FA 07/2023 - Programa Bolsa-Sênior da Fundação Araucária e do Programa de Permanência de Docentes e Pesquisadores Sêniores da UTFPR.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHIMENEZ, T. A. Espectroscopia de fluorescência como ferramenta para caracterização de biodiesel e monitoramento de processos de degradação. Dissertação – Curso e Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Grande Dourados, MS, 2011.
2. NASCIMENTO, A. L. A. Avaliação da interação de frações da matéria orgânica do solo com contaminantes orgânicos empregando técnicas espectroscópicas em condições ambientais simuladas. 2018. Dissertação, Curso de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
3. BURLAKOV, J. et al. The impact of humic substances as remediation agents to the speciation forms of metal in soil. APCBEE Procedia, v. 5, p. 192-196, 2013.
4. COBLE, P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy. MARINE CHEMISTR, v. 51, p. 325-346, 1996.
5. BAKER A.; WARD D.; LIETEN S. H.; PERIERA R.; SIMPSON E. C.; SLATER M. Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer. Wat. Res, v. 38, p. 2934-2938, 2004.
6. CANEPARO, S. C.; BRANDALIZE, M. C. B. Aspectos socioambientais das ocupações irregulares no município de Paranaguá, estado do Paraná. Colóquio de Transformações Territoriais. Curitiba: UFPR, 2008. v. 1, p. 1-11.
7. IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Estimativas da população residente com data de referência 1o de julho de 2020. Rio de Janeiro: IBGE, 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr/paranagua.html>>. Acesso em jul. de 2022
8. KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C. R.; PRADO, M. R.; ANTONELLI, J. A influência de uma ETE na característica da matéria orgânica dissolvida de um rio. In: RECURSOS HÍDRICOS: gestão, planejamento e técnicas em pesquisa. [S.l.]: Editora Científica Digital, 2021. cap. 3, p. 38-47.
9. RIVAS, R. M. F.; LEAL, J. A. R.; MOLEÓN, M. DEL C. J.; SOTO, M. S. Caracterización de la materia orgánica disuelta en agua subterránea del valle de toluca mediante espectrofotometría de fluorescencia 3D. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, v. 31, n. 3, p. 253-264, 2015.
10. RODRIGUES, J. M.; SALMAZZO, G. R.; CAPATO, C. F.; FALCÃO, E. A.; CAIRES, A. R. L.; BOTERO, E. R. A espectroscopia de fluorescência sincronizada aplicada na análise qualitativa e quantitativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras d'água. Ciência e Natura, v. 36 Ed. Especial II, p. 782-788.