



# CARBONO ORGÂNICO, FÓSFORO E ÓPTICA INERENTE DA MATÉRIA ORGÂNICA CROMÓFORA NA FRAÇÃO DISSOLVIDA DE ÁGUAS SUPERFICIAIS EM UMA BACIA DE DRENAGEM (RIO IMBÉ - LAGOA DE CIMA, RJ)

Clara Ayume Ito de Lima<sup>1</sup>

Paulo Pedrosa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>-Universidade Estadual Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais. Av. Alberto Lamego, 2000. Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil. email: claraayume@ig.com.br

## INTRODUÇÃO

A composição química das águas continentais integra uma série de características naturais e antrópicas ocorrentes e associadas às suas bacias hidrográficas, tais como, clima, topografia, geologia, cobertura vegetal, e usos da terra. Nesse contexto, a solubilização, o aporte e a concentração de elementos químicos nos compartimentos hídricos devem refletir, pelo menos em parte, a natureza e o domínio quantitativo das paisagens ambientais. Tipicamente, coberturas vegetais estruturadas em florestas naturais acabam por promover a proteção dos solos contra a erosão, minimizando o assoreamento de corpos d'água e a perda de nutrientes por lixiviação às águas de drenagem. Em contrapartida, bacias acometidas por crônicos e/ou intensos processos de desmatamento são usualmente acompanhadas pelo aumento e pela instabilidade de fluxos hidrológicos superficiais, os quais acabam por intensificar a exportação de material particulado e dissolvido do ambiente terrestre para o ambiente aquático.

## OBJETIVOS

Este estudo objetivou caracterizar espacialmente as concentrações de fósforo dissolvido (total (PD) e inorgânico (PID)) e de carbono orgânico dissolvido (COD), bem como as características ópticas da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) em uma bacia de drenagem (rio Imbé - Lagoa de Cima (RJ)).

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 17 amostras de águas superficiais na bacia de drenagem do rio Imbé - Lagoa de Cima, durante um período seco. As amostras coletadas foram filtradas em filtro de acetato de celulose (0,2 µm).

O pH e a condutividade elétrica, CE ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), foram medidos utilizando - se um pHmetro e um condutímetro. A alcalinidade ( $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foi medida por acidimetria, adicionando - se HCl 0,01N. Os valores de alcalinidade foram obtidos via uso de um algoritmo (Alcalin) (Carmouze, 1994).

Para as análises de fósforo dissolvido, as amostras sofreram oxidação com persulfato de potássio (10%) em um sistema de autoclave (120°C, 30 min). Após atingir equilíbrio térmico em temperatura ambiente, as amostras foram submetidas a um meio reacional, adicionando - se solução de ácido ascórbico e solução ácida de molibdato de amônio, e a absorbância (855 nm) da cor resultante medida em um espectrofotômetro UV/VIS de duplo feixe. O fósforo inorgânico dissolvido também foi determinado através de reação colorimétrica, porém sem a digestão das amostras.

O carbono orgânico dissolvido foi determinado através de um analisador de carbono orgânico total (TOC - 5000; Shimadzu).

As propriedades ópticas inerentes (POIs) da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) foram determinadas em função dos coeficientes ópticos de absorção, a MODC, e de inclinação espectral, S, a partir dos registros de absorbância, referenciados contra água ultrapura Milli - Q entre 280 - 700 nm, e obtidos via uso de um espectrofotômetro UV - Vis de duplo feixe. Os coeficientes aMODC e S foram calculados de acordo com Kirk (1994) e Stedmon *et al.*, (2000), respectivamente. Os resultados referentes aos coeficientes ópticos foram definidos em função de intervalos espectrais específicos: 280 - 315 nm (UVB), 315 - 400 nm (UVA), 400 - 700 nm (RFA), e 300 - 650 nm. Para o cálculo do coeficiente de absorção específico, a<sup>\*</sup>MODC ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{COD}$ ), isto é, normalizando - se, em cada amostra, os coeficientes a<sup>MODC</sup> ( $\text{m}^{-1}$ ) pela concentração de carbono orgânico dissolvido ( $\text{g m}^{-3}$ ).

## RESULTADOS

### Características físico - químicas

Os resultados físico - químicos indicaram, de um modo geral, águas levemente ácidas, com condutividade elétrica e alcalinidade baixas. O pH variou entre 3,4 e 7,4, com média igual a 6,4. Os menores valores, 3,4 e 3,7, foram encontrados, respectivamente, em cursos d'água adjacentes a um cultivo de cana - de - açúcar e a um ambiente de pastagem. Excetuando - se esses dois pontos, os valores mostraram maior uniformidade na bacia de drenagem, com valores entre 6,0 e 7,4. A condutividade elétrica mostrou uma ampla variação, com valores entre 2,56 e 64,20  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . O valor mais alto foi medido em uma localidade relativamente perturbada, apresentando água estagnada e próxima a um cultivo de cana - de - açúcar, enquanto o valor mais baixo foi medido em uma área de vegetação nativa. Similarmente, Silva *et al.*, (2007) também observaram um maior valor de CE em uma área não natural, associada a uma plantação de cana - de - açúcar, e um menor valor em um ponto associado a uma área de vegetação natural (cerrado). Esses resultados mostram o efeito de paisagens ambientais não naturais na maior transferência de eletrólitos aos cursos d'água.

### Fósforo

Os valores de fósforo dissolvido (PD) variaram de 0,14 a 3,2  $\mu\text{M}$  e para o fósforo inorgânico dissolvido (PID) de 0,29 a 4,25  $\mu\text{M}$ . Embora do ponto de vista técnico - analítico valores de PID maiores que os de PD representem um resultado incompatível, essa observação parece estar associada a um domínio quase absoluto da forma inorgânica no *pool* de P dissolvido em alguns pontos específicos. Os desvios não esperados podem, dessa forma, refletir uma imprecisão analítica para as faixas de valores coincidentes. Comparando as médias com as medianas é possível observar o efeito residual de certos resultados pontuais nos valores de tendência central. Enquanto as médias para PID e PD foram iguais a 0,76  $\mu\text{M}$  e 0,77  $\mu\text{M}$ , as medianas foram iguais a 0,45  $\mu\text{M}$  e 0,68  $\mu\text{M}$  para estas mesmas formas químicas. Esses resultados são compatíveis ao princípio analítico referente às determinações de PID e PD numa mesma amostra e sugerem um predomínio da forma inorgânica, entre 99 e 66%, para as médias e as medianas, respectivamente. Aparentemente, PID e PD seguiram um comportamento associativo, como suportado pela correlação significativa entre estas variáveis ( $r_S=0,6$ ,  $P \leq 0,01$ ). Consistentemente, os valores mais elevados para ambos, PID e PD, foram observados em um mesmo ponto (em um cenário de pastagem), sendo, possivelmente, associada à presença de animais e esgoto in natura na localidade específica. De um modo geral, excetuando - se os três pontos cujos valores de PD e/ou PID ultrapassaram 1,0  $\mu\text{M}$ , os demais valores foram  $< 1,0 \mu\text{M}$ . Essa observação não evidencia uma clara compartimentalização entre os cursos d'água e pode refletir uma participação de fontes difusas na bacia de drenagem.

### Carbono Orgânico Dissolvido

O carbono orgânico dissolvido (COD) variou de 0,50 a 4,35  $\text{mg L}^{-1}$ . Os valores mais elevados, 4,35 e 3,75  $\text{mg COD L}^{-1}$ , foram encontrados em pontos adjacentes a uma plantação de cana - de - açúcar e a um cenário de pastagem. O mais alto valor de COD esteve associado ao mesmo ponto no qual foi encontrado o maior valor de CE e o menor

valor de pH. Esses extremos pareceram estar relacionados à condição de estagnação das águas no canal local, as quais são mais susceptíveis à concentração de solutos derivados de processos físicos (ex. solubilização, evaporação) e biológicos (ex. metabolismo). Similarmente, Silva *et al.*, (2007) verificaram uma maior concentração de COD em áreas de canal, quando comparado a ambientes de eucalipto e cerrado (menor valor). É possível que as práticas associadas ao plantio de cana - de - açúcar contribuam para a liberação e transferência de matéria orgânica dos solos para as águas adjacentes. Contrariamente, o menor valor de COD foi encontrado em uma mancha de floresta natural. Os demais pontos associados a ambientes de pastagem foram caracterizados por valores intermediários em relação aos observados em ambiente de floresta e cana - de - açúcar.

### Propriedades ópticas inerentes da MODC

Os valores do coeficiente de absorção ( $a_{MODC}$ ) nos diferentes pontos amostrados variaram entre 3,1 e 25,3  $\text{m}^{-1}$  (UVB), 1,3 e 17,1  $\text{m}^{-1}$  (UVA), 1,8 e 19,5  $\text{m}^{-1}$  (UV) e 0,19 e 9,6  $\text{m}^{-1}$  (RFA), 0,6 e 12,4  $\text{m}^{-1}$  (300 - 650 nm). O maior valor de  $a_{MODC}$ , para todas as faixas espectrais foi encontrado em um ponto adjacente a uma mancha de Mata Atlântica, próximo a uma cachoeira. O menor valor, por sua vez, foi encontrado próximo a um ambiente de pastagem. Valores altos para  $a_{MODC}$  são tipicamente relacionados a altas concentrações de COD ou a uma maior contribuição de matéria orgânica dissolvida alóctone no *pool* de MOD. O resultado específico associado à paisagem de mata parece mais relacionado com a qualidade do que com a quantidade de MOD, uma vez que, comparativamente aos demais pontos, o valor mensurado de COD foi relativamente baixo.

Os coeficientes de absorção específico ( $\tilde{a}^*_{MODC}$ ) variaram entre 2,08 e 21,7  $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{COD}$  (UVB), 0,93 e 10,7  $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{COD}$  (UVA), 1,27 e 12,9  $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{COD}$  (UV), 0,18 e 5,97  $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{COD}$  (RFA), 0,55 e 7,68  $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{COD}$  (300 - 650 nm). O  $\tilde{a}^*_{MODC}$  mais elevado também foi verificado no ponto associado ao ambiente de mata, reforçando a idéia de uma mudança qualitativa entre os *pools* de MOD, no caso, expressa por uma maior atividade óptica. Assim como reportado em outros estudos em águas continentais (Pedrosa, 2007, 2008), variações mais amplas de MODC foram encontradas na região fotossinteticamente ativa (RFA). Dessa forma, variações associadas à integridade molecular e composicional de compostos cromóforos orgânicos, dissolvidos em águas naturais, parecem mais facilmente evidenciadas nessa região espectral quando comparadas às variações referentes às regiões do UVB e UVA.

Os valores de S variaram amplamente, de 17,4 a 50,3  $\mu\text{m}^{-1}$  (UVB), 8,1 a 15,7  $\mu\text{m}^{-1}$  (UVA), 0,8 a 36,6  $\mu\text{m}^{-1}$  (UV), 2,7 a 29,7  $\mu\text{m}^{-1}$  (RFA), 8,2 a 17,6  $\mu\text{m}^{-1}$  (300 - 650 nm). Relativizando - se, valores altos de S têm sido relacionados à MODC muito degradada ou de origem autóctone e baixos valores têm sido relacionados à MODC de origem alóctone. Como um todo, e, coerentemente, os coeficientes ópticos extremos estiveram associados a uma adjacência de pastagem (S alto, baixo  $\tilde{a}^*_{MODC}$  e baixo  $\tilde{a}^*_{MODC}$ ), por um lado, e a uma mancha de ecossistema florestal (S baixo, alto  $\tilde{a}^*_{MODC}$  e alto  $\tilde{a}^*_{MODC}$ ), por outro lado.

## CONCLUSÃO

Aparentemente, excetuando algumas poucas situações extremas, houve um padrão relativamente uniforme nos corpos d'água (pontos) investigados, no qual as concentrações de fósforo e COD refletiram, provavelmente, o mosaico e a mistura de sinais difusos derivados das paisagens ambientais (pastagem, cana - de - açúcar e manchas de Mata Atlântica) na Bacia. Entretanto, a qualificação da MODC indicou uma mais clara compartimentalização de sinais, especialmente contrastantes entre ambientes de mata e pastagem.

Agradecimentos: Instituição de Fomento/Apoio: Projeto fomentado pela International Foundation for Science (IFS) para PP (no. W/4369 - 1). Bolsa TECNORTE para CAIL.

## REFERÊNCIAS

Carmouze, J.P. Metabolismos dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas.

cas. 1a ed. Sao Paulo: Edgard Blucher/ Fapesp, 1994, p. 254.

Kirk, J.T.O. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems. 2nd. ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1994, p. 12 - 14; 54 - 58; 61; 71.

Pedrosa, P. Optical resilience of the Paraíba do Sul River (Brazil) during a toxic spill of a Wood - pulping factory: the Cataguazes accident. Environ. Monit. And Assess. 2007, 129, p. 137 - 150.

Pedrosa, P. A 'cor' das águas naturais. Revista Ciência Hoje. 2008, v. 43, p. 32 - 37.

Silva, D. M. L., Ometto, J. P. H. B., Lobo, G. A., Lima, W. P., Scaranello, M. A., Mazzi, E. & Rocha, H. R. Can land use changes alter carbon, nitrogen and major ion transport in subtropical Brazilian Streams? Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.) 2007, 64(4), p. 317 - 324.

Stedmon, C. A., Markanger, S., & Kaas, H. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters. Estuarine, Coastal and Shelf Science 2000, 51, 267 - 278.