

FOTODEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA PRESENTE NAS ÁGUAS DO RIO JACARÉ AFLUENTE DO RIO SÃO FRANCISCO

*Adnivia Santos Costa Monteiro¹; Roseane dos Santos Nascimento²; João Marcos de Jesus Sales³;
Jeferson Alcantara⁴ & Antenor de Oliveira Aguiar Netto⁵*

RESUMO– O presente trabalho teve como objetivo avaliar utilizando a fluorescência molecular (FM) o tempo de decomposição da matéria orgânica dissolvida (MOD) proveniente do rio Jacaré (RJ) que descarrega diretamente no rio São Francisco (RSF). Para isso, foram tomadas amostras de águas superficiais, em dois pontos de amostragens no RJ. O ponto 1 localizado na calha do centro de difusão próximo ao assentamento Jacaré – Curituba e o ponto 2 situado em sua foz. Em cada amostra foram feitas análise de carbono orgânico dissolvido e de FM. Os espectros de FM obtidos para as amostras estudadas mostraram que ambas apresentaram características qualitativas similares com predominância da MOD de origem alóctone tanto de origem natural quanto antropogênica que quando expostas à luz solar sofreram fotodegradação com redução máxima nas intensidades de fluorescência em um período de 5 e 30 dias para o ponto 1 e 2, respectivamente. Além disso, a partir dos resultados obtidos foi possível inferir que quando essas águas do RJ desaguarem no rio São Francisco terão uma MOD mais degradada que não acarretará em efeitos deletérios como escurecimento da água, competição por oxigênio dissolvido, diminuição da produtividade primária aquática e restrição na profundidade de penetração da radiação na coluna d’água.

ABSTRACT– The present work aimed to evaluate using the molecular fluorescence (FM) the decomposition time of dissolved organic matter (MOD) from the Jacaré river (RJ) that discharges directly into the São Francisco river (RSF). For this, surface water samples were taken at two sampling points in RJ. Point 1 located in the channel of the diffusion center near the Jacaré - Curituba settlement and point 2 located at its mouth. In each sample, dissolved organic carbon and FM were analyzed. The FM spectra obtained for the studied samples showed that both showed similar qualitative characteristics with predominance of allochthonous MOD of both natural and anthropogenic origin that when exposed to sunlight suffered photodegradation with maximum reduction in fluorescence intensities in a period of 5 and 30 days for points 1 and 2, respectively. In addition, from the results obtained, it was possible to infer that when these waters of RJ flow into the São Francisco River, they will have a more degraded MOD what will not cause harmful effects such water darkening, competition for dissolved oxygen, decrease in aquatic primary productivity. and restriction in the depth of radiation penetration into the water column.

Palavras-Chave – Fluorescência Molecular; Degradação Fotoquímica.

1) Bolsista PNPd do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000, adniviacosta@hotmail.com

2) Graduada em Química, Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000, roseane-santos31@hotmail.com

3) Mestre em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000, salles.ufs@hotmail.com

4) Graduando em Química, Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000, roseane-santos31@hotmail.com

5) Professor do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000, antenor.ufs@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A construção de nove barragens em cascata no leito principal do rio São Francisco, entre as décadas de 50 e 90 do século XX, promoveram mudanças hidrológicas bem como modificações no aporte de sedimentos e matéria orgânica, especialmente, na parte baixa do curso desse importante rio brasileiro. Assim, o estudo da origem da matéria orgânica dissolvida (MOD) em afluentes do rio São Francisco e seus efeitos apresenta relevância porque permitem identificar a origem desse componente para a flora e fauna aquática.

A MOD presente em todas as águas superficiais é constituída de uma mistura quimicamente complexa de vários compostos com diferentes tamanhos moleculares, tipo aminoácidos, carboidratos, ácidos orgânicos e substâncias húmicas (compostos de estrutura química indefinida com longo tempo de residência no ambiente), que controlam a toxicidade e transporte de poluentes nos ambientes aquáticos (Monteiro *et al.* (2016); Nascimento *et al.* (2020)). A composição e estrutura molecular dessa mistura reproduzem as características dos ecossistemas e variam significativamente em função de sua origem (Arguelho *et al.* (2017); Painter *et al.* (2018)).

As substâncias húmicas aquáticas (SHA) principal constituinte da MOD formada através da degradação de restos vegetais e animais e são transportadas para as águas naturais por meio de processos de lixiviação e/ou erosão dos solos são denominadas de origem alóctone, já as produzidas diretamente no meio aquático por decomposição de organismos nativos, são de origem autóctone. A MOD pode ser de origem antrópica quando são resultantes das atividades humanas próximas aos recursos hídricos (Painter *et al.* (2018); Monteiro *et al.* (2019); Nascimento *et al.* (2020)). Estas substâncias são subdivididas em frações com propriedades físico-químicas similares em função do pH, por exemplo, em humina (insolúvel), ácidos fúlvicos (fração solúvel) e ácidos húmicos (solúvel em meio alcalino e insolúvel em pH menor que 2) (Rosa *et al.* (2005)).

A matéria orgânica dissolvida cromofórica (MODC) é uma fração colorida da MOD, que absorve fortemente na região ultravioleta e apresenta fluorescência, as SHA são exemplos de MODC. Esta fração colorida pode afetar a produtividade primária aquática e restringir a profundidade de penetração da radiação na coluna d'água (Zhang *et al.* (2009)). Estas propriedades óticas permitem a caracterização da MOD utilizando técnicas espectroscópicas como a ultravioleta visível (UV – Visível) e a fluorescência molecular as quais tem sido amplamente utilizada por fornecerem

informações essenciais sobre a sua estrutura química, fontes, e degradação em águas naturais (Costa *et al.* (2011); Arguelho *et al.* (2017); Monteiro *et al.* (2019); Nascimento *et al.* (2020)).

Além disso, estas técnicas permitem acompanhar o processo de fotodegradação da MOD em águas naturais através do decréscimo da absorção e da intensidade de fluorescência devido à redução do peso molecular médio da MODC quando é exposta a luz solar (Zhang *et al.* (2009)). No entanto, pouco se sabe sobre a suscetibilidade da fração colorida da MOD à fotodegradação, os efeitos da exposição solar na quebra das moléculas ou como os fotoprodutos (como carbono, fósforo e nitrogênio) estimulam o crescimento bacteriano (Zhang *et al.* (2009)).

Nesse contexto, é crucial o desenvolvimento de estudos que permitam uma maior compreensão da dinâmica da matéria orgânica dissolvida principalmente em ecossistemas tropicais nos quais recebe maior exposição à radiação solar e em temperaturas mais elevadas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar utilizando a fluorescência molecular o tempo de decomposição da matéria orgânica dissolvida proveniente do rio Jacaré que descarrega diretamente no rio São Francisco que é um dos mais importantes cursos d'água do Brasil, por ser fonte de água para abastecimento humano, industrial e para a produção de alimentos através dos projetos de irrigação em regiões semiáridas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização da Área de Estudo e Amostragem

O rio Jacaré afluente da margem direita do rio São Francisco, está localizado no município de Poço Redondo no Estado de Sergipe, fazendo parte da região do sertão do baixo São Francisco Sergipano (Figura 1). Tem uma extensão de 73,5 km, a área da bacia é de 943,98 km², o perímetro da área é de 142,77 km e o desnível entre a nascente e a foz é de 270 m. Sua hidrografia é constituída por diversos tributários, sendo os principais: da margem esquerda (o riacho Novo e do Brás e o córrego Santa Maria) e da margem direita os riachos (do Boqueirão, da Guia, São Clemente e Craibeiro) (Santana *et al.* (2007)). E como atividades predominantes destacam-se a pecuária, agricultura, suinocultura e avicultura (Carvalho; Santos; Peixoto (2015)).

Vale ressaltar, que o município de Poço Redondo é caracterizado pelo grande número de assentamentos rurais, como por exemplo, o Jacaré Curituba I e II e Agrovila Tiradentes, onde se pratica a agricultura diversificada de sequeiro e plantios irrigados. A economia da região se baseia no setor primário, destacando-se a pecuária leiteira e a agricultura (Carvalho; Santos; Peixoto (2015)).

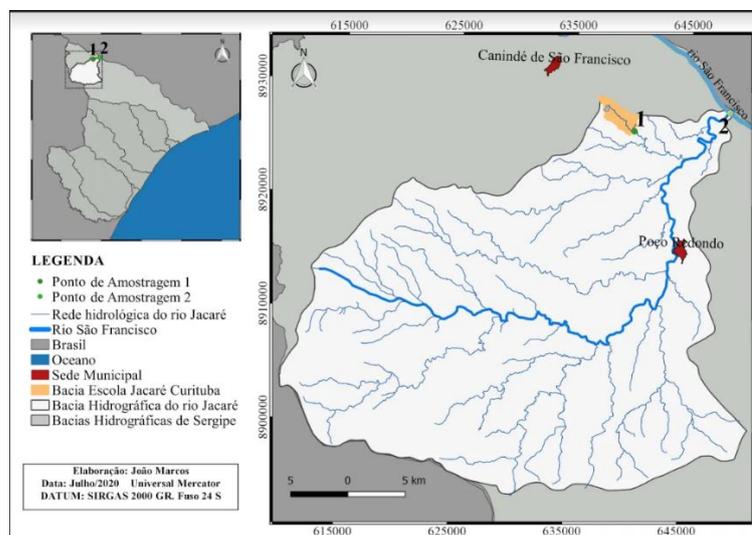


Figura 1 – Mapa da sub-bacia hidrográfica do rio Jacaré e localização dos pontos de amostragem

Foram tomadas amostras de água superficiais, em dois pontos de amostragens do rio Jacaré. O ponto 1 está localizado na calha do centro de difusão próximo ao assentamento Jacaré – Curituba e o ponto 2 situado em sua foz-desaguando no rio São Francisco. A amostragem foi realizada em setembro de 2019.

2.2. Análise da Fluorescência Molecular e do Carbono Orgânico Dissolvido

A obtenção dos espectros bidimensionais de fluorescência no modo sincronizado (matriz emissão/excitação) para as amostras de água foi realizada usando um espectrofluorímetro da marca Perkin Elmer modelo LS45 equipado com lâmpada de xenônio como fonte de excitação. Todas as medidas foram realizadas em um intervalo constante entre excitação e emissão de 30 nm com uma abertura de 10 nm (Jaffé *et al.* (2004)) e em um intervalo de varredura de 200 – 600 nm. A concentração do carbono orgânico dissolvido (COD) foi medida pela combustão da amostra a 950 °C em um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu modelo TOC-5000 A.

2.3. Experimentos de Fotodegradação

Para avaliar a transformação fotoquímica da MOD alíquotas das amostras P1 e P2 previamente filtradas em membrana com porosidade 0,45 µm, foram transferidas para frascos de vidro de 30 mL e submetidas à incubação por 5, 15 e 30 dias, em duas condições: a) expostas a luz solar natural e b)

protegidas da luz solar com papel alumínio (escuro). Antes da incubação (dia 0) e ao final de cada período de incubação, cada amostra foi analisada para a obtenção do espectro de fluorescência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros sincronizados de fluorescência obtidos para as amostras P1 e P2 (Figura 2) apresentaram características qualitativas similares e revelaram a presença de quatro picos na seguinte ordem de abundância, pico 2 > pico 3 > pico 1 \cong pico 4. O pico 1 (280 nm) – atribuído ao material protéico tipo aminoácidos aromáticos é oriundo da produção primária microbial; o pico 2 (355 nm) que apresentou a maior intensidade de fluorescência em ambas amostras, como pode ser observado na Figura 2, é indicativo da presença de substâncias tipotriptofano que estão associadas a matéria orgânica de origem antropogênica (efluentes domésticos e os resíduos agrícolas) e revelam que possivelmente as atividades humanas realizadas próximas a esses sítios de amostragens estão alterando a qualidade da MOD e conseqüentemente a qualidade da água do rio Jacaré.

Os picos 3 e 4 são característicos das substâncias húmicas aquáticas, especificamente dos ácidos fúlvicos (pico 3 – 390 nm) e dos ácidos húmicos (pico 4 – 460 nm) e representam a origem alóctone natural da MOD (Jaffé *et al.* (2004); Arguelho *et al.* (2017); Nascimento *et al.* (2020)). Ambas amostras apresentaram maior intensidade de fluorescência na região do pico 3 evidenciando a predominância dos ácidos fúlvicos.

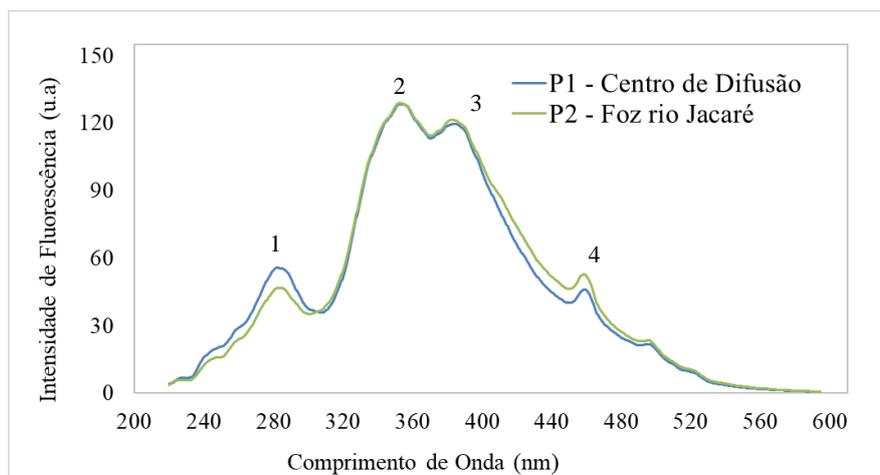


Figura 2 – Espectros de fluorescência das amostras de água P1 e P2 do rio Jacaré

A exposição de 30 dias à radiação solar natural resultou em um decréscimo de aproximadamente 23 % e 20 % no valor do COD presente inicialmente (7,1 e 10,0 mg L⁻¹) nas amostras 1 e 2 do rio Jacaré, respectivamente, como pode ser observado na Figura 3, indicando que ao menos essa percentagem é muito fotorreativa.

Apesar da similaridade entre os valores da perda de COD, o processo de fotodegradação para amostra 1 foi mais acentuado já nos primeiros 5 dias de experimento apresentando a sua perda máxima de 23% nesse período e mantendo-a constante até o final do experimento (30 dias) (Figura 3a). Já a amostra 2 apresentou um processo mais lento da perda de COD, pois a redução máxima no valor do COD foi atingida apenas entre o 15º (17%) e 30º (20%) dia de exposição à luz solar (Figura 3b), indicando ser uma matéria orgânica mais refratária que a presente na amostra 1. Os resultados dos experimentos de fotodegradação realizados no “escuro” em ambas as amostras revelaram que ocorre a degradação do COD, porém, num processo mais lento e em menores proporções.

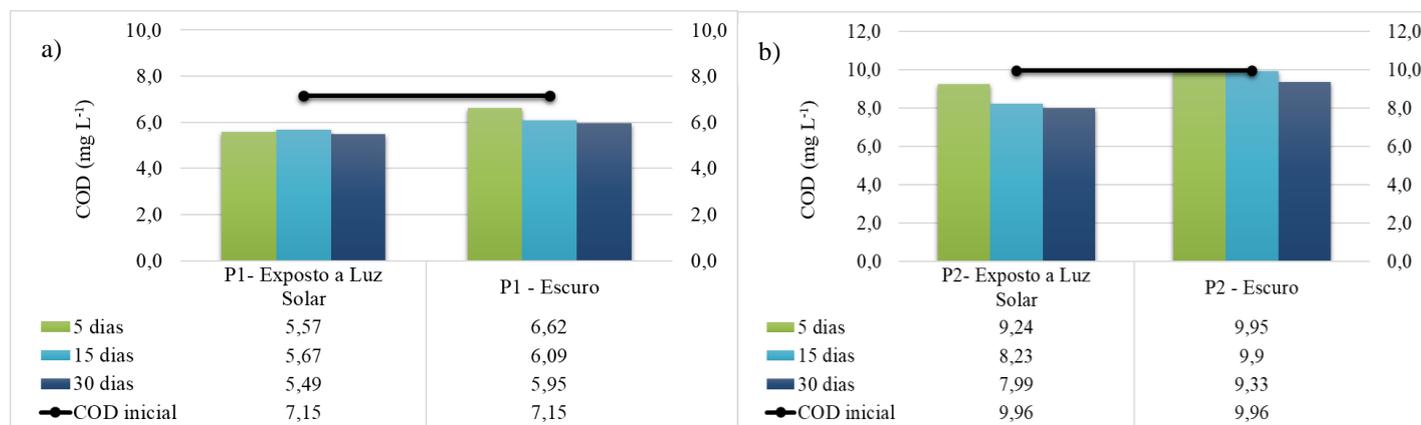


Figura 3 – Resultados do carbono orgânico dissolvido (mg L⁻¹) das amostras de água P1 e P2 do rio Jacaré

A fotorreatividade da MOD durante o processo de fotodegradação foi avaliada através das reduções significativas nas intensidades de fluorescência (IF) da MOD observadas nos espectros de fluorescência. De maneira geral, os grupos fluorescentes presentes nas amostras 1 e 2 do rio Jacaré mais susceptíveis à fotodegradação estavam situados nos comprimentos de onda mais longos do espectro, nas regiões dos picos 2 (355 nm), 3 (390 nm) e 4 (460 nm) revelando que a MOD de origem alóctone natural (predominantemente SHA) e antropogênica é mais fotorreativa e mais facilmente degradada pela radiação solar que a MOD de origem autóctone (tipo proteínas) localizados na região

de 280 nm – pico 1. Resultados que corroboram com os encontrados no presente estudo já foram mencionados na literatura por Zhang et al. (2009) e Arguelho e colaboradores (2017).

Os resultados (Figuras 4 e 5) mostraram que em ambas as amostras a porcentagem da matéria orgânica fluorescente diminuiu rapidamente durante os primeiros 5 dias de exposição à radiação solar natural e permaneceu constante até o 30º dia (final do experimento). A Figura 4 exhibe os resultados da amostra 1 e a partir dela é possível descrever a ordem de maior redução nas IF (%): pico 3 (61%) > pico 2 (58%) > pico 4 (55%) > pico 1 (15%), já a diminuição das IF dos componentes da MOD da amostra 2 (Figura 5) pode ser descrita em ordem decrescente como: pico 2 (54%) > pico 3 (52%) > pico 4 (45%) > pico 1 (3%). As Figuras 4 e 5 trazem também os resultados da fotodegradação das amostras no “escuro” e revelam que nesta condição a redução da IF variou de 0,14 a 1,5 % em ambas amostras.

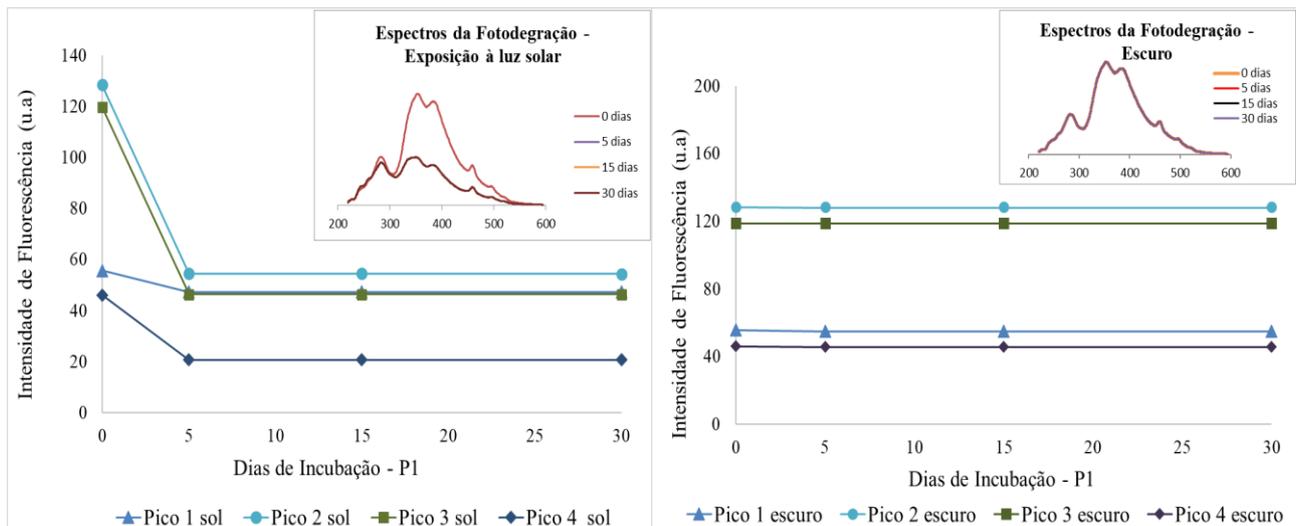


Figura 3 –Variação da intensidade de Fluorescência durante o processo de fotodegradação para a amostra P1 durante a) exposição a luz solar e b)escuro.

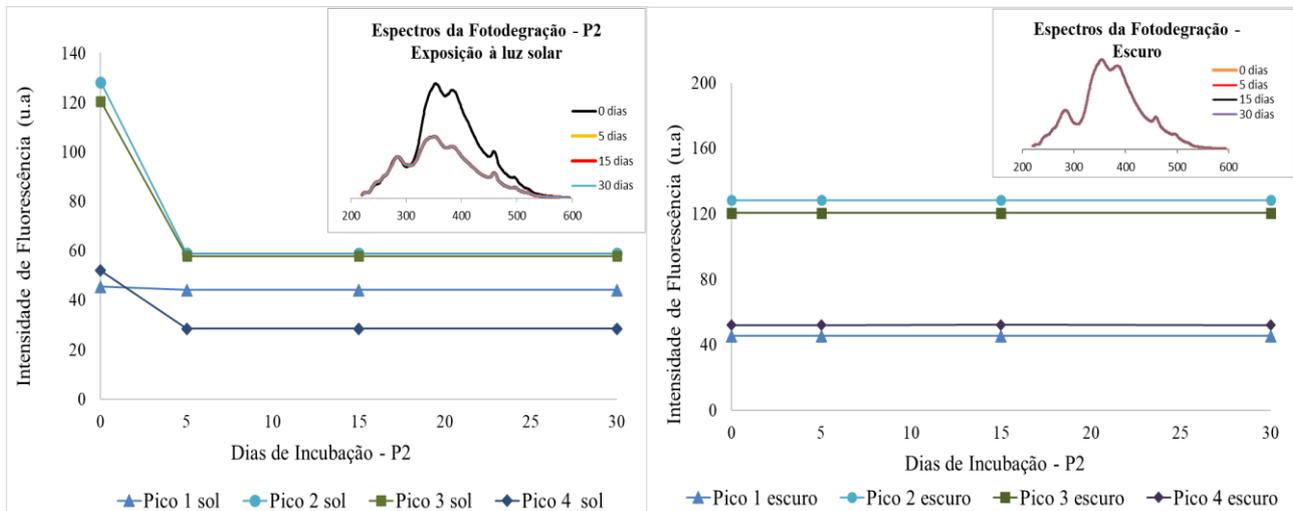


Figura 4 – Variação da intensidade de Fluorescência durante o processo de fotodegradação para a amostra P2 durante a) exposição a luz solar e b) escuro.

4. CONCLUSÃO

Os espectros de fluorescências obtidos para as amostras estudadas do rio Jacaré mostraram que ambas apresentaram características qualitativas similares com predominância da MOD de origem alóctone tanto de origem natural quanto antropogênica que quando expostas à luz solar sofreram fotodegração com redução máxima nas intensidades de fluorescência em um período de 5 e 30 dias para o ponto 1 e 2, respectivamente. Além disso, a partir dos resultados obtidos foi possível inferir que quando essas águas do rio Jacaré desaguarem no rio São Francisco terão uma matéria orgânica dissolvida mais degradada e conseqüentemente não acarretará em efeitos deletérios como o escurecimento da água, competição por oxigênio dissolvido, diminuição da produtividade primária aquática e restrição na profundidade de penetração da radiação na coluna d'água.

5. AGRADECIMENTOS

Ao projeto Opará: águas do rio São Francisco, executado pela Universidade Federal de Sergipe e Sociedade Socioambiental Canoa de Tolda, com patrocínio de Petrobras por meio do Programa Petrobras Socioambiental. A DESO e ao LTMA-UFS pela realização das análises e as agências de fomento CAPES e CNPQ pela bolsa PNPd concedida.

REFERÊNCIAS

- ARGUELHO, M.L.P.M.; ALVES, J.P.H.; MONTEIRO, A.S.C.; GARCIA, C.A.B. (2017) “*Characterization of dissolved organic matter in an urbanized estuary located in Northeastern Brazil. Environmental Monitoring and Assessment*” 189, pp. 272 –284.
- CARVALHO, T. B.; SANTOS, R.B.; PEIXOTO, J. S. (2015). “*Uso E Ocupação Do Solo Na Bacia Hidrográfica Do Rio Jacaré, Sergipe*” in Anais do 2º Congresso Internacional “Gestão da Água e Monitoramento Ambiental, Aracaju, dezembro 2015, 2, pp. 1-8.
- COSTA, A.S.; PASSOS, E.A.; GARCIA, C.A.B.; ALVES, J.P.H. (2011) “*Characterization of dissolved organic matter in the Piauí River Estuary, Northeast Brazil*”. Journal of the Brazilian Chemical Society 22(11), pp.2139 – 2147.
- JAFFÉ, R.; BOYER, J.N.; LU, X.; MAIE, N.; YANG, C.; SCULLY, N.M. (2004) “*Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove- dominated estuary by fluorescence analysis*”. Marine Chemistry 84(3–4), pp. 195 – 210.
- MONTEIRO, A. S. C.; GONTIJO, E. S. G.; SILVA, I. S.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H. (2019). “*Aplicação Da Fluorescência Molecular E Rede Neural De Kohonen Para Identificação Das Fontes De Matéria Orgânica Dissolvida Presente Nos Rios Das Bacias Hidrográficas Dos Rios Sergipe E São Francisco*”. Org. por Silva, H. C., ed. Atena, Ponta Grossa – PR, pp. 139-149
- MONTEIRO, A.S.C.; PINHEIRO, J.P.; PARAT, C.; ROSA, A.H. (2016) “*Towards field trace metal speciation using electroanalytical techniques and tangential ultrafiltration*”. Talanta 152, pp. 112 – 118.
- NASCIMENTO, R. S.; ALCÂNTARA, J. S.; SALES, J.M.J.; SILVA, I. S.; COSTA, S. S. L.; MONTEIRO, A. S. C. (2020) “*Caracterização da matéria orgânica dissolvida presente nas águas superficiais dos rios São Francisco e Jacaré utilizando fluorescência molecular*”. Org. por Sousa, I. F.; Monteiro, A. S. C e Santana, N. R. F., ed. Poisson, Belo Horizonte – MG, pp. 101-111.
- PAINTER, S.C.; LAPWORTH, J.L.; WOODWARD, M. S.; EVANS, C.D.; SANDERS, R.J. (2018) “*Terrestrial dissolved organic matter distribution in the North Sea*”. Science of The Total Environment 630, pp. 630– 647.
- ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L. C. de; ROCHA, J. C.; MARTIN NETO, L.; MILORI, D. M. B. P. (2005) “*Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region*”. Geoderma, v. 127, n. 1/2, p. 1-10.
- SANTANA, J. L. S; AGUIAR NETTO, A. O.; MÉLLO JÚNIOR, A. V. (2007) “*Impacto Da Precipitação E De Vazão Máximas Em Obras De Infra-Estrutura Em Uma Sub-Bacia Do Semi- Árido De Sergipe*” in Anais do XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, São Paulo, 1, pp. 1-8.

ZHANG, Y.; LIU, M; QIN, B.; FENG, S. (2009) *“Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation Hydrobiologia”*. v. 627, p. 159–168.