

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**DINÂMICA DO FÓSFORO NA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO EM
RESERVATÓRIOS**

MELISSA FRANZEN

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cybis

Banca Examinadora

Prof. Dr. Enjôlras de A. M. Lima

Serviço Geológico do Brasil (CPRM)

Prof. Dr. Carlos Alberto Bissani

Faculdade de Agronomia (UFRGS)

Prof. Dr. Luiz Emílio S. B. de Almeida

Instituto de Pesquisas Hidráulicas (UFRGS)

Porto Alegre, dezembro de 2009.

F837d Franzen, Melissa

Dinâmica do fósforo na interface água-sedimento em reservatórios / Melissa Franzen. - Porto Alegre, 2009.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Porto Alegre, BR-RS, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cybis

1. Sedimentos. 2. Ecossistemas aquáticos. 3. Nutrientes. 4. Eutrofização. 5. Fósforo. 6. Potencial redox. I. Cybis, Luiz Fernando, orient. II. Título.

CDU – 577.472:628.394

APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Luiz Fernando Cybis da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e co-orientado pelo Prof. Gustavo Henrique Merten da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

“Um dos principais objetivos da pesquisa teórica, em qualquer área do conhecimento, é encontrar a perspectiva na qual o assunto apareça em sua maior simplicidade.”

J.W.Gibbs

AGRADECIMENTOS

A autora apresenta seus agradecimentos às pessoas e instituições abaixo discriminadas, cuja colaboração foi decisiva para a realização da pesquisa que conduziu a esta tese de doutorado:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela bolsa de estudos e financiamento do Projeto Salto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), através do Prof. Dr. Carlos André Bulhões Mendes, Coordenador do Programa e do Prof. Dr. André Luiz Lopes da Silveira, Diretor do Instituto.

Ao Orientador, Prof. Dr. Luiz Fernando de Abreu Cybis e ao Co-Orientador Prof. Dr. Gustavo Henrique Merten, do IPH/UFRGS, pela convivência enriquecedora, sugestões, incentivo e paciência.

Ao Serviço Geológico do Brasil (CPRM), pela liberação e auxílio financeiro para realização do experimento, através do engenheiro de minas José Carlos da Silva, Gerente de Hidrologia e Gestão Territorial, do geólogo Adeilson Alves Wanderley, Gerente de Geologia e Recursos Minerais, do engenheiro de minas José Wilson de Castro Temoteo, Superintendente Regional de Recife (SUREG – RE), ao engenheiro Frederico Cláudio Peixinho, Chefe do Departamento de Hidrologia, ao geólogo José Ribeiro Mendes, Diretor de Hidrologia e Gestão Territorial e a toda Diretoria Executiva, em especial ao geólogo Agamenon Sérgio Lucas Dantas, Presidente da CPRM.

À Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), pelo apoio e material técnico para realização do experimento, através do geólogo Robson Xavier Duarte, da engenheira química Maria Salete de Oliveira e do Sr. José Carlos de Lira Fernandes, Diretor de Controle Operacional da COMPESA.

À Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva, pela acolhida no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e à Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte, pela orientação no experimento de laboratório.

À Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick e ao Prof. Dr. Carlos Alberto Bissani, pelas valiosas sugestões durante o andamento da pesquisa, e aos colaboradores técnicos Luiz Antonio da Silveira e Adão Luis Ramos dos Santos, da Faculdade de Agronomia da UFRGS, pelo auxílio e ensinamentos no laboratório.

À Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki e ao Prof. Dr. Milton Laquintinie Formoso, do Instituto de Geociências da UFRGS, pelo apoio e revisão crítica da qualificação, além do apreço que sempre demonstraram.

Aos professores, colaboradores, colegas e amigos do IPH / UFRGS, através do Prof. Dr. Luiz Emílio Sá Brito de Almeida, Prof. Dr. Paulo Kroeff de Souza e da Profa. Dra. Edith Beatriz Camaño Schettini. Ao pessoal dos Laboratórios de Sedimentologia e de Saneamento, através dos técnicos Bruno Rocha e Mara Regina Domingues, às bibliotecárias Jussára Silva, Sandra Maria Gomes e Elisabete Oliveira Freire, aos colaboradores administrativos do IPH, Nadir Bueno Solari e Beatriz Santos de Castro, e ao pessoal de apoio, através dos amigos Luiz Fernando Giordani Jung e Mário Manoel Cardoso. Em especial, ao amigo Eudimar Nascimento de Carvalho, pelo convite para compor a equipe do Projeto Salto e à amiga Camila Arioli, pela amizade e apoio no momento mais delicado da minha vida acadêmica.

Aos colaboradores e amigos do LEAQ / DEQ / UFPE, especialmente aos bolsistas Helder Lima de Moura e Danilo Emídio de Souza Cavalcanti do curso de Engenharia Química da UFPE, à bióloga Ercília Anunciada Barros e às colegas da Pós-Graduação Ana Maria Bastos, Cláudia Cunha, Leda Cristina da Silva e Rita Rodrigues da Silva.

Aos colaboradores, colegas e amigos da CPRM, SUREG - RE, especialmente os engenheiros Adriano da Silva Santos, Robson de Carlo da Silva e Fábio Araújo Costa, o geólogo Cláudio Scheid, o geógrafo Rodrigo Tadeu Diniz Bezerra e os colaboradores Marcos Antonio de Albuquerque Silva, Kleverson Holland e José Carlos Souza da Silva, pelo apoio técnico, e aos amigos Enjôlras de A. M. Lima, Rogério Valença Ferreira, Pedro Augusto Pfaltzgraff, Roberta Galba Brasilino, Cleide Regina Moura da Silva e Vanildo Almeida Mendes.

À engenheira sanitária Viviane Beiró Gonçalves e à médica Elena Brett Metcalf, pela colaboração e revisão dos abstracts.

Aos meus pais, Tarso Franzen e Ivete Matilde Agostini Franzen, que incentivaram minha vontade de estudar, às minhas irmãs Ana Lya Agostini Franzen e Paula Agostini Franzen, pela grata convivência em família e ao amado Roberto Alencastro Santos.

A todas as pessoas que de qualquer forma contribuíram para a realização deste estudo.

RESUMO

Os sedimentos aquáticos podem fornecer importantes subsídios na avaliação dos ecossistemas aquáticos lênticos, uma vez que grande parte dos nutrientes se encontra no estado sólido. A ocorrência de uma floração de cianobactérias tóxicas originada no Blang, segundo de três reservatórios em cascata do Sistema Salto de Hidrelétricas, localizado no município de São Francisco de Paula (RS), motivou a investigação das possíveis fontes de nutrientes, especialmente de fósforo (P) que foi identificado como limitante para a eutrofização. Foram investigadas fontes de origens difusas (solos, águas e sedimentos dos tributários) e pontuais (uso urbano e a carga interna representada pelo sedimento do leito dos reservatórios). Os resultados mostraram características oligotróficas nas fontes externas e a presença de P disponível em excesso no sedimento do leito, indicando que a carga interna poderia ser uma fonte significativa de nutrientes. A possibilidade de circulação da água hipolimnética foi investigada através de números adimensionais e características físicas do corpo de água, demonstrando que dificilmente ocorreria, uma vez que somente eventos climáticos extremos poderiam provocar a inversão da massa líquida. Excluídas as fontes externas, os resultados sugerem que a fertilização do reservatório Blang tenha sido causada pela abertura da comporta de fundo do reservatório Divisa, localizado imediatamente à montante, durante uma estiagem. O segundo objetivo desta pesquisa foi avaliar a importância dos agregados de partículas e da seleção granulométrica para a análise química de nutrientes em sedimentos aquáticos. Resultados obtidos em sedimentos de ambientes lóticos e lênticos (Sistema Salto, RS), demonstraram que os agregados maiores (465 - 63 μm) concentram nitrogênio nos ambientes lênticos, por isso a análise deve ser realizada, preferencialmente, na fração $\leq 465 \mu\text{m}$ em sedimentos de ambientes lênticos e na fração $\leq 63 \mu\text{m}$ dos ambientes lóticos. O último objetivo deste estudo foi testar os efeitos da oxidação sobre a capacidade e a velocidade da sorção de fosfato em sedimentos aquáticos orgânicos, identificando as melhores condições para retenção. Foram utilizados sedimentos aquáticos siliciclásticos de origens distintas, principalmente no que se refere ao clima e à origem do conteúdo orgânico, alóctone e autóctone, representados pelos tipos *Dy* (Reservatório Divisa, RS) e *Sapropel* (Reservatório de Tapacurá, São Lourenço da Mata, PE) respectivamente. O experimento foi realizado em suspensões de sedimentos mantidos sob níveis de potencial redox compreendidos entre - 200 mV e + 400 mV. Resultados demonstram que a sorção de fosfato é maior no sedimento tipo *Dy* em condições reduzidas e no *Sapropel* em condições oxidadas.

Palavras-chave: sedimento aquático, nutrientes, eutrofização, fósforo, potencial redox.

ABSTRACT

Water-borne sediments can provide important information for evaluating lentic aquatic ecosystems because a large proportion of their nutrients are found in the solid phase. A toxic algal bloom in the Blang Reservoir, the second of three in the Salto System chain of hydroelectric dams located in Sao Francisco de Paula in Rio Grande do Sul, Brazil, motivated the investigation of possible nutrient sources, especially phosphorus, which was identified as the limiting nutrient for eutrophization. Non-point sources, including soil, water and sediment carried by tributaries, and point sources, including urban areas and the internal load from the reservoir bottom, were examined. Results showed oligotrophic characteristics in the external sources and excess P availability in bottom sediments, indicating that the internal load may be a significant source of nutrients. The possible circulation of hypolimnic water was investigated using adimensional numbers and physical characteristics of the body of water, demonstrating that this is unlikely to occur, since only extreme climatic events could cause inversion of the liquid mass. By excluding external sources, results suggest that the fertilization of the Blang Reservoir was most likely caused by the opening of the floodgates from the Divisa Reservoir immediately upstream during a drought period. The second goal of this study was to evaluate the importance of particle aggregates and particle size selection for chemical analyses of nutrients and water-borne sediments. Results from sediments in lentic and lotic environments from the Salto System show that the larger aggregates (465 - 63 μm) concentrate nitrogen under lentic conditions and that, therefore, analyses should be performed on the fraction smaller than 465 μm in lentic environments and in the fraction $\leq 63 \mu\text{m}$ in lotic environments. The final objective of this study was to test the effects of oxidation on the phosphate sorption capacity and rate in organic aquatic sediments, identifying the best conditions for retention. Silicate aquatic sediments from different origins in terms of climate and source of organic content (allochthonous or autochthonous) were used, and were represented by the types *Dy* (Divisa Reservoir, RS) and *Sapropel* (Tapacurá Reservoir, São Lourenço da Mata, PE), respectively. The experiment was carried out in suspended sediment maintained under levels of redox potential between -200mV and $+400\text{mV}$. Results demonstrated that phosphate sorption is greatest in sediment type *Dy* under reduced conditions and in *Sapropel* under oxidized conditions.

Key words: water-borne sediments, nutrients, eutrophization, phosphorus, redox potential.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O FÓSFORO NOS ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS LÊNTICOS	1
1.1.1. Hipóteses	5
1.1.2. Objetivos gerais	7
1.1.3. Objetivos específicos	7
1.2. LIMNOLOGIA DOS ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS LÊNTICOS	8
1.2.1. Diferenças entre lagos e reservatórios	9
1.2.2. Características e processos físicos dominantes	11
1.2.2.1. Estimativas de circulação da água	13
1.2.3. Funcionamento dos ecossistemas aquáticos lênticos	18
1.2.3.1. Nutrientes limitantes	21
1.2.3.2. Estratégias de sobrevivência da comunidade fitoplanctônica	24
1.2.4. Classificação trófica e medidas de controle da eutrofização	26
1.3. SEDIMENTOS AQUÁTICOS E INTERAÇÃO COM FOSFATO	28
1.3.1. Equilíbrio do fosfato em ecossistemas aquáticos	31
1.3.2. Substratos geoquímicos	36
1.3.2.1. Desenvolvimento de cargas em partículas coloidais	38
1.3.2.2. Ponto de carga zero e potencial zeta	41
1.3.2.3. Fases minerais e grupos funcionais onde o P pode ser retido	44
1.3.2.4. Mecanismos de associação entre P e o sedimento aquático	48
1.3.3. Dinâmica do fosfato na interface água-sedimento	54

1.4. CINÉTICA E SORÇÃO DE FOSFATO	65
1.4.1. Isotermas de adsorção de fosfato	65
1.4.2. Modelos de adsorção molecular do fosfato	68
1.4.3. Cinética da sorção de fosfato	70
CAPÍTULO 2. FONTES DIFUSAS DE NUTRIENTES PARA OS	78
RESERVATÓRIOS SUBTROPICAIS EM CASCATA DO SISTEMA SALTO	
(RS)	
CAPÍTULO 3. CIRCULAÇÃO DE ÁGUA HIPOLIMNÉTICA NO	98
RESERVATÓRIO DIVISA DO SISTEMA SALTO (RS)	
CAPÍTULO 4. FRACIONAMENTO FÍSICO DE CARBONO, NITROGÊNIO E	111
FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DE AMBIENTES AQUÁTICOS	
LÊNTICOS E LÓTICOS DO SISTEMA SALTO (RS)	
CAPÍTULO 5. CINÉTICA E SORÇÃO DE FOSFATOS EM SEDIMENTOS	128
AQUÁTICOS TIPO <i>DY</i> (DIVISA, RS) E <i>SAPROPEL</i> (TAPACURÁ, PE) COM	
ÊNFASE NOS EFEITOS DO POTENCIAL REDOX	
CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	154
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162
ANEXOS	
A1. Amostragem para análise de nutrientes em sedimentos aquáticos	1
A2. Medidas de Eh	3
A3. Fotos	6
A4. Técnica analítica para determinação de PT e NT em sedimento	9
A5. Condições experimentais dos experimentos	11
A6. Coeficientes de regressão linear dos modelos de sorção e cinéticos testados	12
A7. Parâmetros de ajuste aos dados de sorção e cinética	14
A8. Dados obtidos nos experimentos de sorção	16
A9. Dados obtidos nos experimentos de cinética	23

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

1. Reações que ocorrem em condições anóxicas e ordem de consumo dos oxidantes.	21
2. Razões de N: P limitantes do crescimento em relação aos níveis de clorofila-a.	22
3. Classificação de sedimentos orgânicos segundo a origem da matéria orgânica.	29
4. Condição de definição de alguns pontos de carga zero.	42
5. Valores de ponto de carga zero de alguns minerais.	43
6. Reações de ionização superficial da caulinita e gibbsita e as constantes de dissociação ácida citadas na literatura.	46
7. Mecanismos de associação entre grupos funcionais orgânicos e minerais.	53
8. Resumo dos efeitos dos fatores de influência sobre a dinâmica do fósforo.	63

CAPÍTULO 2

1. Número de pontos e período de amostragem nos tributários, reservatórios e solos.	83
2. Metodologias empregadas nas análises em água.	85
3. Área de drenagem e médias sazonais de descarga líquida e sólida em suspensão nos tributários.	89
4. Parâmetros de qualidade da água em tributários do Sistema Salto e comparação com os limites estabelecidos para as classes 1 e 2 da Resolução CONAMA N.357/2005.	91
5. Teores médios de fósforo e nitrogênio total, carbono orgânico total e fósforo disponível em sedimentos lóticos e lênticos.	94

CAPÍTULO 3

1. Números de Wedderburn e de Lago calculados para previsão de cenários. 108

CAPÍTULO 4

1. Composição granulométrica média do sedimento. 118
2. Probabilidades de erro obtidas em análise de variância das concentrações avaliadas entre as frações granulométricas dos sedimentos de ambientes lântico e lótico. 120
3. Médias das concentrações de fósforo total, fósforo disponível, nitrogênio total e carbono total nas diferentes frações granulométricas dos sedimentos analisados nos ambientes lântico e lótico. 121

CAPÍTULO 5

1. Metodologias empregadas nas análises de água e sedimento. 133
2. Aspectos de qualidade da água hipolimnética e parâmetros químicos médios dos sedimentos utilizados nos experimentos. 138
3. Características físicas dos sedimentos, teores e proporções dos compartimentos húmicos da matéria orgânica. 140
4. Condições experimentais dos experimentos de sorção de fosfato em sedimentos. 143
5. Parâmetros estimados pela equação de Langmuir para sorção de fosfato em função do Eh. 144
6. Parâmetros cinéticos estimados pela equação de Elovich para sorção de fosfato em função do Eh. 147

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

1. Modelo conceitual ilustrando as relações entre a carga externa e os principais processos e rotas compartimentais de um lago.	8
2. Perfis de lagos em condições de estratificação e de inversão térmica.	12
3. Tamanhos das partículas em águas naturais.	30
4. Efeitos do pH nas formas de fósforo em águas.	31
5. Efeitos do pH, Fe, Al e Ca nas formas de P em águas.	32
6. Representação da complexidade de uma partícula agregada após exposição à água natural.	37
7. Grupos funcionais hidroxil e sítio ácido de Lewis em caulinita.	40
8. Estrutura das células unitárias e das camadas de tetraedros e octaedros.	45
9. Representação esquemática dos complexos superficiais de esfera-externa e esfera-interna em argilominerais.	50
10. Adsorção de ânions em goethita.	52
11. Relação entre pKa e pH na mudança de declividade das curvas de adsorção.	52
12. Diagrama esquemático dos processos controlando PO_4^{3-} no Lago Okeechobee (Florida).	60

CAPÍTULO 2

1. Localização da bacia hidrográfica dos reservatórios Divisa, Blang e Salto e pontos de amostragem em solos e ambientes aquáticos lântico e lótico.	82
2. Distribuição do tamanho de partículas em solos e sedimentos de fundo de tributários e dos reservatórios.	86
3. Níveis de matéria orgânica e nitrogênio total em solos, por uso do solo.	87
4. Níveis de fósforo total e disponível em solos, por uso do solo.	88
5. Sedimentos em suspensão em tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo.	90
6. Carbono total dissolvido nos tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo.	91

7. Nitrogênio total dissolvido nos tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo. 92
8. Fósforo total dissolvido nos tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo. 92

CAPÍTULO 3

1. Localização do Sistema Salto e pontos de amostragem. 101
2. Perfis de temperatura, oxigênio dissolvido, potencial redox, condutividade elétrica, turbidez, fósforo total dissolvido, pH e clorofila-a da coluna de água no reservatório Divisa. 106

CAPÍTULO 4

1. Localização da bacia hidrográfica do Sistema Salto e dos pontos de amostragem nos reservatórios (lênticos) e tributários (lóticos). 115
2. Curvas granulométricas das amostras de sedimentos de ambiente lêntico. 119
3. Curvas granulométricas das amostras de sedimentos de ambiente lótico. 119

CAPÍTULO 5

1. Localização dos reservatórios Divisa (RS) e Tapacurá (PE) e localização dos pontos de amostragem de sedimentos. 131
2. Frasco da suspensão com detalhes da vedação e orifícios. 135
3. Isotermas de sorção de fosfato medidas e calculadas pelo modelo de Langmuir em função do Eh. 142
4. Cinética da sorção de fosfato medida e calculada pelo modelo Elovich em função do Eh. 146

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Definição
AF	Ácido Fúlvico
AG	Agricultura
AH	Ácido Húmico
ALC	Alcalinidade
Al _o	Alumínio amorfo
Al-OH	Grupo funcional superficial ligado ao Al
BA	Banhado
CA	Campo
C _{AF}	Carbono de ácidos fúlvicos
C _{AH}	Carbono de ácidos húmicos
Ca _t	Cálcio trocável
CE	Condutividade elétrica em água
C _{HCl}	Carbono solúvel em meio ácido
C _{HU}	Carbono de humina
CMAP	Capacidade máxima de adsorção de P
CMSP	Capacidade máxima de sorção de P
CO	Carbono orgânico
COD	Carbono orgânico total dissolvido em água
C _{SHS}	Carbono solúvel em meio básico
CT	Carbono orgânico total em solo ou sedimento
CTA	Capacidade de troca de ânions
CTC	Capacidade de troca de cátions
CTI	Capacidade de troca de íons
DQO	Demanda química de oxigênio
D _{SS}	Descarga sólida em suspensão
Ea	Energia de Ligação
EF	Estrada com mata nativa
Eh	Potencial de oxirredução (redox)
EM	Estrada com florestamento
F	Fração granulométrica
F 31	Fração granulométrica menor que 31 µm
F 465	Fração granulométrica compreendida entre 465 – 63 µm
F 63	Fração granulométrica compreendida entre 63 – 31 µm
Fe _d	Ferro cristalino
Fe _o	Ferro amorfo
Fe-OH	Grupo funcional superficial ligado ao Fe
FO	Florestamento

Abreviatura	Definição
FT	Fração granulométrica total ou sedimento natural
H + Al	Acidez Potencial
HU	Humina
MA	Mata nativa
Mg _t	Magnésio trocável
MI	Uso misto
MO	Matéria orgânica
MOD	Matéria orgânica dissolvida
MOP	Matéria orgânica particulada
ns	Não significativo
NT	Nitrogênio total Kjeldahl em solo ou sedimento
NTD	Nitrogênio total Kjeldahl dissolvido em água
oP	Ortofosfato
PA	Pastagem
PCLPZ	Ponto de Carga Líquida de Prótons Zero
PCLZ	Ponto de Carga Líquida Zero
PCZ	Ponto de carga zero
PD	Fósforo disponível em solo ou sedimento
P _E	Probabilidade de erro
PF	Perda ao Fogo
P _i	Fósforo inorgânico
PIE	Potencial isoelétrico
P _o	Fósforo orgânico
PO ₄	Fosfato
P _p	Fósforo Particulado
P _s	Fósforo solúvel
PT	Fósforo total em solo ou sedimento
PTD	Fósforo total dissolvido em água
SHS	Substâncias húmicas solúveis
SS	Sedimento em suspensão
u.a.	Unidade amostral
UR	Uso urbano

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição
[A]	Concentração de A
[A ₀]	Concentração inicial de A
{i}	Atividade do íon
∞	Infinito
a , b	Constantes relacionadas com a energia de ligação e CMAP em <i>Langmuir</i>
A, B	Constantes de Temkin
A _s	Área superficial
C _D	Coefficiente de resistência (drag neutral coefficient)
c _i	Velocidade da fase da onda
C _t	Concentração de equilíbrio
D	Coefficiente de difusão molecular
d ₅₀	Diâmetro médio
D _a	Coefficiente de difusão aparente
dl	Comprimento do caminho sinuoso da difusão no
D _{Mn}	Coefficiente de difusão do manganês
D _n	Elétron doador
D _{oP}	Coefficiente de difusão do ortofosfato
D _s	Coefficiente de difusão do sedimento
dx	Intervalo de comprimento
δX	Erro relativo
dz	Variação de altura da camada considerada
E	Diferença de potencial ou potencial da célula
e ⁻	Elétron
E ^o	Diferença de potencial padrão de formação
ε	Erro aleatório
εX	Erro absoluto
F	Constante de Faraday
f	Frequência inercial na latitude do lago
φ	Porosidade
F _F	Fator de Formação
F _i	Fluxo difusivo
g	Aceleração da gravidade
γ, λ, ν	Constantes de Gunary
g.δ'	Densidade diferencial através da termoclina superficial
g'	Gravidade reduzida
h	Profundidade da termoclina
H	Profundidade total

Símbolo	Definição
h_1, h_2	Profundidade das camadas superior e inferior
h_T	Altura do fundo do lago até a termoclina sazonal
h_v	Altura do centro volumétrico do lago
K	Constante de equilíbrio
k, n	Constantes em <i>Freundlich</i>
K_a	Constante de dissociação ácida
L_L	Largura do lago
L_N	Número de Lago
L_T	Largura na altura da termoclina
n	Número de elétrons envolvidos na reação
$-n$	Declividade quando se plota $\log F_F \times \log \phi$
∇C	Gradiente de concentração
nF	Quantidade de carga transportada por uma diferença de potencial de E volts
pK	$-\log K$
pK_a	$-\log K_a$
q	Quantidade adsorvida
Q	Quociente da reação de equilíbrio
θ	Tortuosidade
Q_a	Vazão afluyente
Q_t, Q_∞	Quantidades difundidas no tempo t e no infinito
R	Constante dos gases
ρ	Densidade média da água
r	Raio do cilindro
R_0	Resistividade elétrica da água
ρ_1, ρ_2	Densidade da água nas camadas superior e inferior
ρ_{ar}	Densidade do ar
R_n	Elétron receptor
R_s	Resistividade elétrica do sedimento
σ_0	Carga estrutural permanente;
σ_{EE}	Carga complexada como esfera-externa.
σ_{EI}	Carga complexada como esfera-interna
σ_H	Carga líquida de prótons;
S_i	Número de Burger
S_t	Parâmetro de estabilidade
T	Temperatura em Kelvin
t	Tempo
$t_{1/2}$	Meia-vida
Tr	Tempo de residência
u	Velocidade do vento

Símbolo	Definição
u^*	Velocidade friccional do vento junto à superfície
V	Volume do lago, do reator
W	Número de Wedderburn
W_s	Massa de sedimento
y	Recíproca da taxa de sorção
z	Altura da camada considerada
α, β	Constantes em Elovich
ΔG	Variação de energia livre da reação em condição diferente da padrão
ΔG°	Variação de energia livre da reação no estado padrão
$\Delta G_{f, \text{produtos}}^\circ$	Energia livre de formação de produtos no estado padrão
$\Delta G_{f, \text{reagentes}}^\circ$	Energia livre de formação para reagentes no estado padrão

1. INTRODUÇÃO

1.1. O FÓSFORO NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS LÊNTICOS

O crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas é o sintoma mais evidente de eutrofização em lagos e represas, e vem causando interferências sobre os usos múltiplos, especialmente em áreas agrícolas e próximas aos centros urbanos (Thomann & Mueller, 1987). Caracterizada pelo enriquecimento em nutrientes que estimulam a produtividade primária, a eutrofização está associada ao envelhecimento natural do ecossistema aquático (Nogueira, 1991), num processo que naturalmente demoraria centenas de anos (Von Sperling, 1996). Porém, induzida pelo excesso de nutrientes dissolvidos, a eutrofização artificial resulta num processo acelerado de diminuição da diversidade biológica, com o desenvolvimento exagerado de algumas populações em detrimento de outras, e que resulta no comprometimento do equilíbrio do ecossistema aquático (Esteves, 1998).

O aparecimento de cianobactérias tóxicas pode ser consequência do processo de eutrofização, uma estratégia de sobrevivência da comunidade fitoplanctônica frente à competição por nutrientes. Os problemas relacionados com o supercrescimento de cianobactérias assumem maior proporção em reservatórios destinados ao abastecimento humano, já que as toxinas eventualmente produzidas não são eliminadas pelo tratamento de água convencional, sendo necessários investimentos de alto custo para sua eliminação.

Descargas orgânicas de efluentes tratados ou não, ligações clandestinas de esgotos em redes pluviais e águas percoladas de fossas sépticas podem ser os principais causadores desse tipo de problema em áreas urbanizadas. As áreas agrícolas também contribuem consideravelmente para a geração de cargas nutrientes superficiais, especialmente aquelas que utilizam a tecnologia para atingir níveis elevados de produtividade. As cargas de fósforo (P) e nitrogênio (N) são sempre bastante significativas em efluentes (cargas pontuais) e drenagens em áreas agrícolas (cargas difusas). Straskraba & Tundisi (2000) alertam que, dentre os vários aspectos que devem ser assistidos, as atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica merecem especial atenção, pois, além de propiciar focos de poluição claramente detectáveis, a poluição difusa pode ser também muito significativa e difícil de gerenciar.

A construção de reservatórios em cursos de rios muitas vezes oferece as condições necessárias para o desenvolvimento de algas e plantas aquáticas: radiação solar, temperatura e

nutrientes, que exercem papel direto na fotossíntese. Quando a radiação solar é adequada para fotossíntese, a disponibilidade de nutrientes geralmente controla a produtividade do fitoplâncton. O ambiente de águas calmas que se forma e o tempo de detenção mais longo facilitam a permanência do plâncton (Estados Unidos, 1990).

Os nutrientes mais importantes para a produtividade primária são fosfatos, nitratos, amônia e silicatos, geralmente considerados como limitantes. Os silicatos são limitantes apenas para as diatomáceas, enquanto o N pode ser naturalmente fixado por algumas plantas e cianobactérias (Esteves, 1998), especialmente em corpos de água com extensa área superficial (Von Sperling, 1996). O P pode ser considerado o nutriente limitante da produtividade primária na maioria dos ecossistemas aquáticos continentais, não somente por ser menos abundante, mas pelo fato da carga de P ser facilmente consumida nos corpos hídricos (Margalef, 1983).

As razões entre as quantidades de nutrientes necessários ao desenvolvimento das algas e as quantidades dos mesmos em águas doces ilustra a importância do P (80.000 a 800.000) e do N (30.000 a 300.000), em comparação ao carbono (C, 5.000 a 6.000), Si (2.000), K (1.200), S (< 1.000) e outros nutrientes essenciais (<1.000), especialmente no início do verão, quando a produtividade é mantida em valores máximos (Wetzel, 1993). Não menos importantes que os macronutrientes (C, N, P), os micronutrientes K, Fe, Mn, Cu, Co, Zn, B, Mo e V são necessários em quantidades traço para a síntese e crescimento de algas (Mitchell, 1972; Wetzel, *op cit.*).

O P na natureza se encontra quase unicamente na forma de fosfato, que pode ser classificado como ortofosfato (forma iônica, representada por PO_4^{3-} , sendo mais comum em águas naturais os íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}), fosfatos condensados (polifosfatos) e fosfatos organicamente ligados (Standard, 1999). Nos minerais conhecidos, o fosfato ocorre como ortofosfato (oP) (Stumm & Morgan, 1970). O transporte de fosfato (PO_4) se dá tanto na forma solúvel quanto particulada. Enquanto na forma solúvel (Ps) o PO_4 está imediatamente disponível para os produtores primários, o particulado (Pp), que inclui o PO_4 adsorvido às partículas de solo e presente na matéria orgânica, constitui uma fonte a longo prazo (Garbrecht & Sharpley, 1992).

As alterações nas entradas de P podem causar efeitos significativos sobre os ciclos de outros elementos, tais como C, N, S e Fe. Por exemplo, o aporte de oP pode resultar no aumento da taxa fotossintética e entrada de CO_2 da atmosfera, redução da relação N/P, crescimento de cianobactérias fixadoras de N, aumento da biomassa de plantas e das taxas de respiração, com o desenvolvimento de águas pobres em oxigênio dissolvido (OD), o que favorece a produção de metano, gás sulfídrico, amônia e a liberação de ferro desde os sedimentos (Tundisi, 2001).

A dinâmica do P está intimamente ligada aos sedimentos aquáticos. A retenção ou liberação a partir do sedimento estão altamente correlacionadas às condições de oxirredução (Eh) na interface água-sedimento, e também ao pH, temperatura, atividade microbiana, concentrações de P (Moore *et al.*, 1991; Olila & Reddy, 1997) e cátions Fe^{3+} , Al^{3+} e Ca^{2+} na água intersticial (Golterman, 1998; Chistophoridis & Fytianos, 2006). Por causa da afinidade do P com Fe^{3+} , sob condições oxidadas, P pode ser adsorvido à superfície de óxidos e hidróxidos, enquanto que em condições reduzidas a liberação de P é normalmente maior (Moore & Reddy, 1994; Kisand e Nøges, 2003). Outros fatores que influenciam a dinâmica do P em ambientes aquáticos naturais são: matéria orgânica e a presença de aceptores alternativos de elétrons (NO_3^- , SO_4^{2-} , etc.) (Boström *et al.*, 1988; Clavero *et al.*, 1997).

A sorção de PO_4 em sedimentos é, em parte, responsável pelas baixas concentrações em solução (McBride, 2000), o que pode ser demonstrado através de estudos sobre a sorção de fosfato, onde normalmente se evidencia uma elevada afinidade do sorvente pelo sortivo em baixas concentrações, que diminui à medida que os sítios disponíveis para sorção vão sendo preenchidos e, depois de saturado, o excesso permanece na solução sobrenadante (Sparks, 1999). Neste contexto, a matéria orgânica pode atuar em sentidos opostos, dependendo das condições de oxirredução: oferecendo receptores de elétrons alternativos ao Fe ou competindo com P pelos sítios disponíveis para sorção (Stumm, 1985).

Represas situadas em bacias de drenagem ocupadas por matas e florestas, usualmente, apresentam baixa produtividade primária em função da limitação dos nutrientes. Já nos reservatórios situados em proximidades de centros urbanos ou de áreas agrícolas, comumente, se verifica uma progressiva acumulação de plantas aquáticas e um processo de eutrofização acelerado (Von Sperling, 1996). Nos ambientes eutrofizados, é comum que a liberação de fosfato a partir do sedimento continue mesmo cessando as fontes externas (Moore *et al.*, 1991; Tundisi, 2001).

Os efeitos do aporte de nutrientes e da própria carga interna dos ecossistemas lênticos são diretamente influenciados pela hidrodinâmica da coluna de água. Na camada hipolimnética, o transporte vertical é facilitado pela bioturbação e ressuspensão (Wüest & Lorke, 2003), possibilitando a difusão de nutrientes (Baccini, 1985; Moore *et al.* 1991). A circulação da água hipolimnética propicia a distribuição dos nutrientes, entre os quais o P, enquanto que a estratificação térmica confere estabilidade à massa líquida, limitando as trocas entre camadas (Wüest & Lorke, *op cit.*).

Os problemas que podem ocorrer em decorrência da eutrofização em mananciais destinados ao abastecimento são os mais variados, incluindo o supercrescimento de macrófitas, florações de algas e de cianobactérias. No Brasil, dezenas de pessoas morreram devido à presença de cianotoxinas na água tratada utilizada para hemodiálise em Pernambuco, e vários outros estados apresentam problemas graves com florações algais, como São Paulo, Paraná, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Bahia e Distrito Federal (Carmichael, 1996). Em Porto Alegre (Rio Grande do Sul), as florações algais no Lago Guaíba e na represa Lomba do Sabão são frequentes, especialmente em períodos que coincidem com a estiagem no estado (Porto Alegre, 1990, 1992; Maizonave, 2004; Bendati, 2005).

Por este motivo, estudos sobre a qualidade da carga afluyente, as propriedades físico-químicas do manancial e do sedimento de fundo e o nível trófico do ecossistema devem ser realizados como etapa preliminar no planejamento de estudos mais aprofundados, destinados a auxiliar no gerenciamento do manancial e, preferencialmente, antecedendo aos problemas mencionados.

Com o objetivo de introduzir os aspectos ambientais da eutrofização e a importância dos sedimentos aquáticos no processo, este capítulo apresenta uma revisão de conceitos limnológicos, de caracterização de sedimentos aquáticos e dos efeitos da sua composição sobre a geoquímica do fósforo nos ambientes aquáticos. Em seguida, são apresentados estudos de caso para ilustrar diferentes enfoques que podem ser dados ao problema.

Inicialmente foram investigadas as fontes externas de nutrientes para um sistema de reservatórios em cascata, relativamente preservado, onde aconteceu uma floração de cianobactérias. O **capítulo 2** apresenta as fontes difusas e pontuais de nutrientes (carbono (C), N, P) para os reservatórios, incluindo análises de solos submetidos aos diferentes usos da bacia hidrográfica, os nutrientes dissolvidos e os sedimentos em suspensão em tributários dos reservatórios, além dos sedimentos de fundo nos tributários e reservatórios.

O **capítulo 3** apresenta características físico-químicas do corpo de água estratificado e parâmetros que refletem a estabilidade da coluna de água, com o objetivo de investigar a possibilidade circulação da água hipolimnética como fonte interna de nutrientes para a fertilização do manancial.

Nas condições ambientais normais, quase todos os nutrientes estão no estado sólido (Odum, 1988), por isso o sedimento pode fornecer importantes subsídios para uma avaliação de efeitos sobre a vida aquática. Neste sentido, o **capítulo 4** avalia a utilização do sedimento natural e de intervalos granulométricos selecionados (agregados, silte grosso e silte médio + argila) para

análises de C, N e P totais, e fósforo disponível (PD), no intuito de identificar qual intervalo granulométrico apresenta maior concentração desses nutrientes.

A afinidade do P com a fase sólida e a sua associação com os sedimentos, seja sorvido no material em suspensão ou sedimentado, não significa necessariamente a sua imobilização. Processos dinâmicos de sorção e dessorção no sedimento são influenciados por mudanças nas características físicas e químicas do meio, que possibilitam sua mobilização e retorno para a coluna de água. O **capítulo 5** demonstra experimentalmente a importância do potencial redox na velocidade de sorção de fosfato, visando determinar os efeitos da oxidação sobre a sorção de fosfato em sedimentos aquáticos orgânicos, que diferem quanto ao conteúdo e origem da matéria orgânica, predominantemente alóctone ou autóctone, representados pelos tipos *Dy* e *Sapropel*, respectivamente.

O **capítulo 6** expõe as considerações finais, onde constam a discussão dos resultados obtidos nos capítulos anteriores, as principais conclusões, diretrizes para o gerenciamento e sugestões para o avanço da pesquisa.

Por fim, nos **Anexos** se encontram as técnicas de amostragem para análise de nutrientes em sedimentos aquáticos (A1); as técnicas de medição, manutenção e interpretação de medidas efetuadas a partir de eletrodos de potencial redox (A2); fotos dos reservatórios estudados, dos reatores e dos materiais utilizados nos experimentos (A3); a técnica analítica utilizada para determinação de PT e NT em sedimentos aquáticos (A4); as condições experimentais dos experimentos (A5); os coeficientes de regressão linear dos modelos de sorção e cinética testados (A6); os parâmetros de ajuste dos modelos escolhidos aos dados de sorção e cinética (A7); os dados obtidos nos experimentos de sorção (A8) e cinética (A9).

1.1.1. Hipóteses

- A. Nutrientes em excesso em águas superficiais naturais podem ser associados às fontes externas provenientes da bacia hidrográfica, ou à carga interna, representada pelo sedimento de fundo. Se os teores de nutrientes das fontes externas não excedem os teores relativos ao campo natural e à mata nativa da própria região, dificilmente esses teores seriam capazes de provocar fertilização das águas. Neste caso, a carga interna poderia ser considerada como uma possível fonte para a fertilização dos corpos de água, especialmente no caso de

reservatórios em cascata onde há abertura esporádica de comportas de fundo, que resulta em exportação de nutrientes para os reservatórios situados à jusante.

- B. Sedimentos aquáticos podem reter quantidades variáveis de nutrientes, dependendo das suas características químicas, granulométricas e mineralógicas. A capacidade de atração do sedimento em relação aos nutrientes (C, N, P) está diretamente relacionada à presença de cargas elétricas superficiais, que se encontra em maior quantidade nas frações mais finas do sedimento, onde se concentram os minerais que apresentam carga elétrica superficial. Por isso, a literatura especializada recomenda que os sedimentos aquáticos sejam analisados nas frações finas ($< 63 \mu\text{m}$), porém nos sedimentos aquáticos, assim como nos solos, existem agregados de variados tamanhos, onde se encontram partículas finas cimentadas por óxidos, hidróxidos, carbonatos ou ligados por *coatings* de matéria orgânica, cuja agregação se deu em função das cargas elétricas superficiais dessas partículas, e onde também podem estar presentes quantidades significativas de nutrientes. Se confirmada esta hipótese, poder-se-á concluir que os nutrientes também podem ser concentrados em frações granulométricas mais grosseiras.
- C. As condições ambientais em que ocorre fixação ou liberação de fósforo nos sedimentos aquáticos dependem efetivamente da composição do sedimento, sendo particularmente importantes às quantidades de óxidos, hidróxidos, argilominerais e de matéria orgânica. A sorção de fósforo em sedimentos aquáticos depende, primeiramente, da quantidade de fósforo presente no sedimento de fundo e na água sobrejacente. No caso de sedimentos aquáticos orgânicos e siliciclásticos, a presença relativa de Al, Fe e matéria orgânica exerce o mais efetivo controle sobre a geoquímica do P. Onde há predomínio da composição aluminossilicática, o P se encontra ligado ao Al e seu comportamento frente às alterações ambientais depende essencialmente do pH. Se, ao contrário, predomina uma composição mais rica em Fe e o P se encontra mais associado a este, então as trocas entre água e sedimento poderão ser mais relacionadas ao potencial redox. Neste caso, as condições reduzidas favorecem a liberação de P, enquanto que condições oxidadas favorecem a sorção de P. Sob influência da matéria orgânica, entretanto, este comportamento pode ser modificado, tanto no sentido de fixar quanto de liberar P,

dependendo das condições de alcalinidade do meio e acidez potencial do sedimento. Se confirmada esta hipótese, poder-se-á concluir que a composição do sedimento determina o comportamento do P frente às condições ambientais.

1.1.2. Objetivos gerais

Os principais objetivos deste trabalho foram: 1) identificar as possíveis causas para a fertilização das águas num sistema de reservatórios subtropicais em cascata; 2) avaliar a utilização de intervalos granulométricos selecionados para análises de nutrientes em sedimentos aquáticos; e 3) testar os efeitos da oxidação sobre a capacidade e velocidade da sorção de fosfato em sedimentos aquáticos orgânicos, identificando as melhores condições para retenção de P no sedimento.

1.1.3. Objetivos específicos

- a. Estimar o conteúdo de fósforo total (PT), nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e fósforo disponível (PD) em potenciais fontes, difusas e pontuais, desses nutrientes para um sistema de reservatórios em cascata, incluindo os compartimentos solo, água e sedimento, na bacia hidrográfica.
- b. Estimar a carga interna de nutrientes (PT, NT, COT e PD) armazenada no sedimento de fundo em reservatórios.
- c. Caracterizar a estratificação física e química da coluna de água.
- d. Investigar a possibilidade de circulação da água hipolimnética no interior de um corpo de água estratificado, por meio de números adimensionais.
- e. Identificar os intervalos granulométricos que apresentam maior contribuição de nutrientes (PT, NT, COT e PD), entre o sedimento natural e as frações agregado (465-63 μm), silte grosso (63-31 μm) e silte médio + argila (< 31 μm), em sedimentos lóticos e lênticos.
- f. Estimar a capacidade e velocidade da sorção de fosfato em sedimentos orgânicos, sob condições reduzidas e oxidadas.
- g. Identificar as condições redox que favoreçam a sorção de fosfato em sedimentos orgânicos.

1.2. LIMNOLOGIA EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS LÊNTICOS

Do ponto de vista da qualidade da água, os reservatórios devem ser tratados como ecossistemas compostos por subsistemas que interagem entre si, os subsistemas: físico, químico e biológico (Straškraba & Tundisi, 2000). Os processos envolvidos na interação entre as diferentes partes do sistema e os efeitos que as possíveis alterações possam causar sobre o ecossistema são questões importantes para o entendimento, prevenção e manutenção das características ecológicas locais. As boas estratégias de gerenciamento devem buscar correlacionar os problemas ambientais à totalidade do ecossistema aquático e ao seu ambiente.

Os elementos e compostos orgânicos essenciais para todas as formas de produção de biomassa apresentam dois compartimentos principais: i) compartimento reservatório - componentes grandes e lentos; e ii) compartimento de troca ou ciclagem - onde a pequena porção metabolicamente ativa efetua trocas rápidas entre organismos e seu meio ambiente. A Figura 1 ilustra a conexão entre as cargas externas e os principais processos e rotas dentro do reservatório.

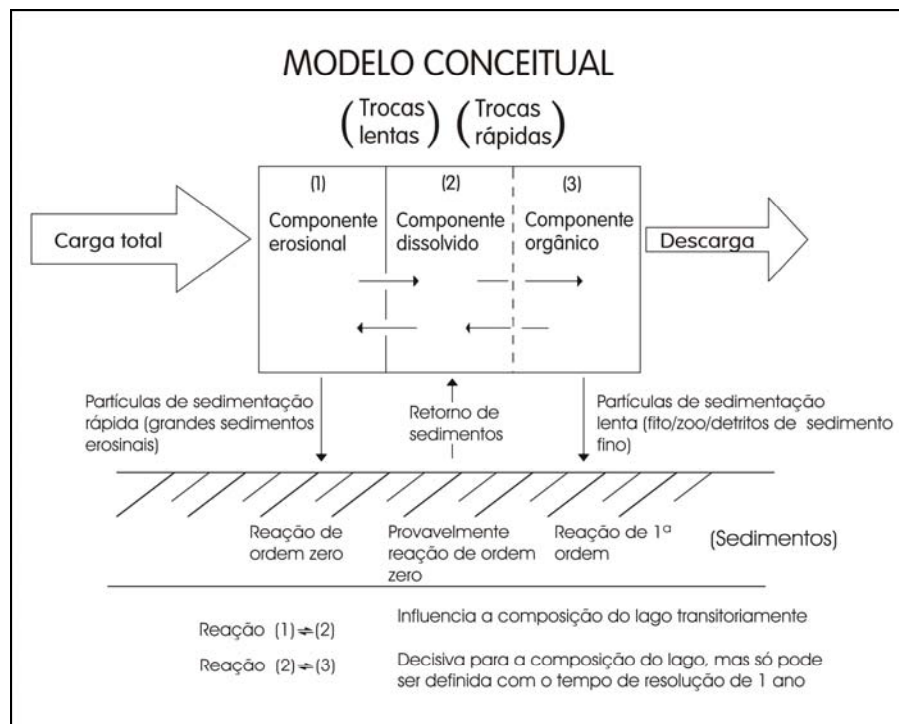


Figura 1: Modelo conceitual ilustrando as relações entre a carga externa e os principais processos e rotas compartimentais de um lago. (Fonte: Jorgensen & Vollenweider, 2000).

Esse diagrama busca enfatizar que a carga externa de nutrientes é o alimento dos processos cíclicos existentes no sistema, ou seja, o sistema é preservado ou alterado diretamente em função desse alimento. A carga externa de nutrientes é decisiva para a produtividade do lago e seu limite é imposto pelo tempo de detenção e pelas condições climáticas nas diferentes latitudes. A carga externa pode promover uma produção acelerada, dando origem à depleção de oxigênio no hipolímnio, acarretando a liberação de nutrientes dos sedimentos, o que constitui o carregamento interno (Jorgensen & Vollenweider, 2000).

Neste contexto, as dimensões físicas de um lago natural ou artificial interagem fortemente com os fatores meteorológicos para determinar as características do ambiente aquático e, conseqüentemente, a de seus habitantes. Por exemplo, um sistema com pouca renovação será mais suscetível à eutrofização e o controle desse processo passa pela redução das fontes de nutrientes, ou alteração dos processos internos do lago, seja por sombreamento, aeração, ou outros tipos de ações preventivas e corretivas.

1.2.1. Diferenças entre lagos e reservatórios

Em limnologia, os ambientes aquáticos podem ser classificados como lóticos ou lênticos: os primeiros sistemas representam águas correntes, como rios e riachos; os segundos são ambientes de água parada ou cuja dinâmica é muito pequena, como lagos (Margalef, 1983).

Os reservatórios são normalmente considerados como uma transição entre rios e lagos, diferindo destes últimos em função da sua origem, idade, morfologia, posição dentro da bacia hidrográfica, formas de utilização e também pelo seu comportamento limnológico. Estes ecossistemas geralmente apresentam baixo tempo de residência da água, motivo pelo qual são considerados, em sua maioria, como um estágio intermediário entre os ambientes lótico e lêntico (Straškraba & Tundisi, 2000).

Nos ecossistemas aquáticos lênticos é possível distinguir zonas onde vivem populações distintas: i) zona *profunda ou água aberta*, que abrange o centro do corpo hídrico e tem maior volume; ii) zona do *litoral*, que se localiza no raso; e iii) zona *bêntica*, que se localiza no fundo.

Na região de água aberta, há movimentos de mistura relacionados à temperatura e à densidade da água, que podem propiciar a inversão entre as massas de água superficiais e de fundo (Straškraba & Tundisi, *op cit.*). Nas zonas de *água aberta* e *litoral* também se encontra a zona *bêntica*, termo que designa as regiões do fundo do lago. A palavra *bentos* designa a

comunidade de organismos que aí habita (Nogueira, 1991), mas os efeitos da zona bêntica são mais sentidos na zona litorânea devido à proximidade do fundo do lago.

Assim como nos lagos, em reservatórios a velocidade do escoamento geralmente é pequena, a profundidade grande e os principais processos se desenvolvem no sentido vertical. A incidência solar sobre a superfície livre da água produz movimento de calor no sentido vertical, que se equilibra com o empuxo da massa de água. Quando a turbulência é insuficiente para destruir o aquecimento das camadas superiores, o fenômeno da estratificação térmica pode conferir estabilidade à massa líquida (Tucci, 1989).

Ao contrário dos lagos, as represas podem apresentar tempos de residência da água bastante curtos, tendo em vista o escoamento da água através dos vertedores, causando uma grande variação do nível de água em pouco tempo, em função das necessidades de uso da água na usina (Esteves, 1998). No caso de represas em que não existem comportas e elas só extravasam quando o nível de água atinge a soleira do barramento, o tempo de residência pode ser tão longo quanto nos lagos, da ordem de anos. Devido à afinidade do P com o material particulado, este poderá ser retido de maneira mais eficiente quanto maior for o tempo de residência da água.

O grau de heterogeneidade horizontal e vertical dos reservatórios é influenciado de forma decisiva pela sua morfometria, vazões e condições de estratificação. Nos lagos, o aquecimento pelo sol e a ação dos ventos sobre a superfície da água criam diferenças horizontais e verticais na massa líquida. Já no caso dos reservatórios, que possuem um fluxo longitudinal relativamente mais intenso, o fator dominante é a corrente unidirecional, que vai da entrada do rio à barragem e propicia a mistura. As correntes de densidade são águas afluentes que entram no reservatório e mergulham para uma profundidade com densidade correspondente, originando as correntes longitudinais. Esse fluxo pode ocorrer perto do fundo ou, ainda, em uma profundidade média, atuando como uma corrente intermediária. Assim, as vazões afluentes misturam-se com as águas do reservatório tanto na superfície como quando mergulham, criando correntes em profundidades específicas e correntes de fundo. Essas características são únicas dos reservatórios e têm grande influência sobre a qualidade da água (Straškraba & Tundisi, 2000).

Os reservatórios, por suas características hidrodinâmicas, possuem zonas distintas num perfil longitudinal. Partindo-se da entrada do rio, a *zona fluvial* apresenta fluxos relativamente altos devido à proximidade da entrada do rio. Nesta zona, apesar das concentrações de nutrientes serem altas, a produção de algas é frequentemente baixa, devido à elevada turbidez. A *zona lacustre* localiza-se na região mais larga, mais profunda e pouco influenciada pelo fluxo do rio. A turbidez e as concentrações de nutrientes são baixas, devido ao efeito da sedimentação e pelo fato

da produção de matéria orgânica autóctone exceder o suprimento alóctone. A *zona de transição* localiza-se numa porção intermediária, entre o fluxo de entrada e o barramento, recebendo alta carga de nutrientes. A redução gradual de materiais sedimentares em suspensão e o subsequente aumento da transparência da água favorecem a produção de algas nesta zona (Kennedy, 1999).

As condições de temperatura apresentam uma variação muito maior nos reservatórios do que nos lagos, em função do tempo de detenção mais curto. Nas regiões de clima subtropical, a estratificação normalmente se estabelece no verão e se estende até o início do outono, quando a temperatura do ar começa a baixar, diminuindo a transferência de calor para a camada superficial da coluna de água. No restante do ano, a estratificação física e química da coluna de água dificilmente irá se estabelecer, permanecendo a condição de mistura.

Dependendo das suas características hidráulicas, especialmente do tipo de tomada de água da barragem, os reservatórios podem apresentar grande instabilidade limnológica. Diferentemente dos lagos naturais, a água é retirada a partir de vários níveis e, mais comumente, em profundidade, provocando mudanças nas características das margens, impactos severos nos habitats aquáticos e, adicionalmente, a exportação da água hipolimnética pode trazer sérios problemas para a qualidade da água nos sistemas lóticos à jusante (Nogueira, 1991).

1.2.2. Características e processos físicos dominantes

As dimensões físicas de um lago natural ou artificial interagem fortemente com os fatores meteorológicos para determinar a natureza do lago como um ambiente e, em consequência, a de seus habitantes. Entre as principais características morfométricas de interesse encontram-se: profundidade, comprimento, largura, área de superfície líquida, área de drenagem, volume e comprimento das margens, parâmetros estes que são utilizados para prever o comportamento hidrológico do manancial. Resultados obtidos em batimetria (curvas cota-área e cota-volume) sintetizam essas informações (Nogueira, 1991).

Outra característica de fundamental importância para a determinação da qualidade das águas é o *Tempo de Residência* (Tr) ou *Tempo de Detenção Hidráulica*, que indica o intervalo de tempo em que uma determinada massa de água permanece no lago ou reservatório desde a sua chegada até a saída. O tempo de residência relaciona o volume do lago (V) à vazão afluente (Q_a), pela expressão (1):

$$Tr = \frac{V}{Q_a} \quad (1)$$

Conforme Nogueira (1991), esta equação representa uma condição teórica média, visto que as atividades químicas e biológicas dependem do tempo de residência efetivo, que é variável e subordinado às condições reais das descargas de entrada e saída dos reservatórios. O tempo de residência pode estar subordinado às regras de operação da barragem, afetando diretamente os seguintes processos: a) reciclagem e acúmulo de nutrientes no sedimento e na água; b) crescimento do fitoplâncton, que requer 2 a 3 semanas; c) crescimento e desenvolvimento de macrófitas aquáticas; d) concentração e acúmulo de elementos químicos dissolvidos; e) o estado trófico do reservatório.

A estratificação térmica em lagos e reservatórios é resultado do balanço de calor entre a água armazenada e as contribuições externas, incluindo radiação solar, troca indutiva de calor entre a atmosfera e a água, e o calor dos tributários. A perda de calor pode ser por emissão de radiação da superfície do lago de volta para a atmosfera, por evaporação, condução ou através das vazões efluentes. Como os processos de aquecimento e resfriamento ocorrem em uma camada superficial relativamente fina, se não houver mistura vertical para destruir o gradiente de calor, ocorrerá estratificação térmica. Outros fatores que influenciam diretamente a natureza da estratificação térmica e de densidade são o vento e a precipitação (Nogueira, 1991).

Von Sperling (1996) demonstra que o perfil vertical de temperaturas varia com as estações do ano, fazendo com que existam camadas distintas dentro do corpo de água (Figura 2).

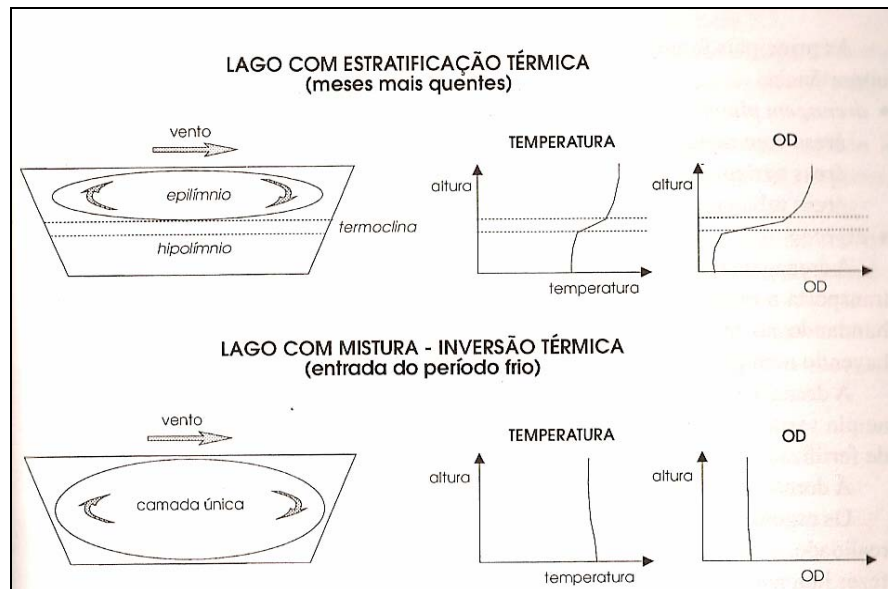


Figura 2: Perfis de lagos em condições de estratificação e de inversão térmica.

(Fonte: Von Sperling, 1996).

Durante o verão e os meses mais quentes, a temperatura da camada superficial é bem mais alta que a temperatura do fundo, com isto a densidade da água superficial torna-se inferior à da camada do fundo e a estratificação química também pode ser observada em parâmetros como oxigênio dissolvido (OD). As camadas que se diferenciam são assim denominadas:

- *epilímnio* – camada superior, mais quente, menos densa, com maior circulação;
- *termoclina* – camada de transição;
- *hipolímnio* – camada inferior, mais fria e mais densa, com maior estagnação.

Entre o epilímnio e o hipolímnio, se estabelece uma camada caracterizada por uma forte descontinuidade térmica designada por *metalímnio*, onde se localiza a termoclina, ou plano de taxa máxima de descida da temperatura em relação à profundidade (Wetzel, 1993).

Como resultado da estratificação térmica e de densidade da água, ocorre estratificação de outros parâmetros, como OD, condutividade elétrica (CE), etc. Sendo assim, a variação de temperatura afeta não somente a densidade da água, mas também a capacidade de mistura do corpo de água como um todo.

As interações entre os processos físicos e hidrodinâmicos determinam como as substâncias serão transportadas e distribuídas dentro do corpo de água, e as características hidrodinâmicas podem ser decisivas para a resposta ecológica do sistema. As maiores trocas no ciclo do fósforo, por exemplo, ocorrem tanto quando o hipolímnio do reservatório fica anóxico quanto no momento em que o oxigênio atinge os sedimentos. A presença de OD pode ser decisiva para a precipitação de P nos sedimentos, podendo se tornar um fator preponderante para o nível de fertilização das águas em reservatórios.

1.2.2.1. Estimativas de circulação da água

As condições climáticas, juntamente com as características físicas dos reservatórios, são importantes parâmetros a serem considerados no que diz respeito ao seu comportamento limnológico. Em latitudes subtropicais, os ventos são normalmente fortes, possibilitando a mistura completa nos reservatórios rasos ou a mistura do epilímnio naqueles de maior profundidade, contrastando com uma camada inferior relativamente mais calma. Nos reservatórios onde a estratificação não se estabelece ou em locais em que ocorre a entrada de

frentes frias, típicas do clima subtropical, a principal forçante meteorológica para a circulação da água é a tensão do vento junto à superfície.

Nestas regiões, especialmente à noite, a superfície da água esfria, originando a movimentação de pequenas parcelas de água por convecção, que terminam por misturar a superfície da água como um todo. Com as temperaturas baixas, é menor a tendência de estratificação ao longo do ano, mas nos meses que se sucedem entre a primavera e o outono (com o clímax no verão), a estratificação geralmente acontece.

Nas regiões de clima tropical, por outro lado, é comum ocorrer estratificação por longos períodos de tempo, podendo até chegar a permanecer constante. Em decorrência da temperatura, as taxas de decomposição em reservatórios tropicais são de 4 a 9 vezes maiores do que a 5° C. A combinação de fatores como permanência da estratificação e elevadas taxas de decomposição dão origem a condições anaeróbias em quase todos os hipolímnios tropicais, fato que, isoladamente, não deve ser tomado como indicativo de eutrofização (Nogueira, 1991), mas confere características particulares quanto à circulação da água e dos componentes químicos.

A descrição quantitativa do regime hidrodinâmico em um determinado tempo constitui um instrumento de aproximação do regime dinâmico e serve para colocar os dados limnológicos em um contexto físico apropriado. Os processos de mistura e transporte dentro de um corpo hídrico determinam a resposta ecológica do sistema às forçantes meteorológicas e aos fluxos de entrada e saída.

A ocorrência de circulação da água hipolimnética e o conseqüente transporte de substâncias do hipolímnio para as camadas superiores pode ser testada através de números adimensionais que caracterizam feições do regime hidrodinâmico. Entre essas metodologias, algumas se destacam pela simplicidade de cálculo e restrita necessidade de obtenção de dados, entre as quais *Número de Burger*, *Número de Wedderburn* e *Número de Lago*, onde os dados de batimetria e temperatura da água em perfil vertical são suficientes para sua aplicação. A seguir, uma breve exposição destes parâmetros é apresentada.

Nº de Burger (S_i)

Em lagos grandes a rotação da Terra é um parâmetro que pode influenciar o movimento do lago. Cada partícula viaja numa trajetória que acompanha a rotação da Terra direcionada ou induzida pela força de Coriolis. O Número de Burger corresponde à razão entre o tempo de percurso de uma onda interna (L/c_i) e o tempo de rotação sobre o eixo (f). Este número

adimensional é utilizado para determinar a importância da rotação da Terra em função do tempo de percurso de ondas internas, tamanho e latitude do lago (Antenucci & Imberger, 2001).

$$S_i = \frac{c_i}{L \cdot f} \quad (2)$$

Onde: S_i - Número de Burger; c_i - velocidade da fase da onda; L - largura na altura da termoclina; f - frequência inercial na latitude do lago (constante).

$$c_i = \sqrt{\frac{g' h_1 h_2}{H}} \quad (3)$$

Onde: g' - gravidade reduzida; h_1, h_2 - profundidade das camadas superior e inferior, supondo estratificação em duas camadas; H - profundidade total (m).

$$g' = \left(\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} \right) g \quad (4)$$

Onde: ρ_1, ρ_2 - densidade média da água nas camadas superior e inferior; g - aceleração da gravidade.

Quando $S_i < 1$, a rotação afeta a dinâmica e as ondas internas têm características de oscilações inerciais com a maior parte da energia das ondas dada pela energia cinética. Quando $S_i > 1$, as oscilações internas possuem características de seiches gravitacionais.

Número de Wedderburn

Quando o vento sopra sobre a superfície da água de um lago, as águas se movem, num primeiro momento, na mesma direção, resultando em afloramento da termoclina na mesma direção e afundamento na direção oposta ao vento. Quando cessa o vento, o volume de água é arrastado no sentido contrário, causando afundamento da termoclina a favor do vento. O número de Wedderburn (Thompson & Imberger, 1980) representa a força restauradora da baroclina

(gradiente de pressão) em relação ao distúrbio induzido pelo vento ou, a resposta da coluna de água estratificada à velocidade friccional induzida pelo vento.

$$W = \frac{g \cdot \delta' \cdot h^2}{u_*^2 \cdot L} \quad (5)$$

Onde: W – Número de Wedderburn; $g \cdot \delta' = (\delta\rho/\rho)g$. $\delta\rho$ - é a densidade diferencial através da termoclina superficial diurna em h (profundidade da termoclina diurna); L_L - largura do lago, u_* - velocidade friccional do vento junto à superfície.

Quando $W < 1$: ocorre afloramento da termoclina; $W > 1$: Não ocorre afloramento.

$$u_* = \left(\frac{\rho_{ar}}{\rho} \cdot C_D \cdot u^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Onde: ρ_{ar} , ρ - densidade média do ar e da água; C_D – coeficiente de resistência (constante); u - velocidade do vento.

Outra interpretação para o Número de Wedderburn é de que representa a razão do momento de restauração do centro volumétrico do lago sobre o momento do distúrbio, para estratificação em duas camadas. Se o vento é tal que $W < 1$, então a termoclina pode subir e a água do metalímnio pode ser trazida para a superfície (Thompson & Imberger, 1980).

As águas metalimnéticas podem ser muito ricas em nutrientes, pois no metalímnio é comum o desenvolvimento do chamado “prato nítrico” devido à nitrificação ou desnitrificação das populações bacterianas metabolicamente ativas existentes nessa parte do lago (Jorgensen & Vollenweider, 2000).

Número de Lago

Se o *momentum* dado pelo vento é grande suficiente, a água hipolimnética pode aflorar na direção contrária a do vento. Este comportamento é válido apenas em lagos grandes, onde os efeitos da rotação da Terra são importantes. Imberger & Patterson (1990) estenderam as idéias do

Nº de Wedderburn para definir o número de Lago (L_N), que incorpora as variáveis estratificação e batimetria irregular, estendendo sua aplicação na previsão do afloramento da água hipolimnética.

$$L_N = \frac{S_t \cdot (H - h_T)}{A_s^{3/2} \cdot (H - h_v) \cdot u_*^2} \quad (7)$$

Onde: L_N – Número de Lago; S_t – parâmetro de estabilidade; H – profundidade total; h_T – altura do fundo do lago até a termoclina; h_v – altura do centro volumétrico do lago; A_s – área superficial; u_* - velocidade friccional induzida pelo vento.

$$S_t = \frac{1}{\rho} \int_0^H g(h_v - z) \rho(z) A(z) dz \quad (8)$$

Onde: S_t - parâmetro de estabilidade; ρ - densidade média da água; g - aceleração da gravidade; h_v - altura do centro volumétrico; z - altura da camada; $\rho(z)$ - densidade da água na camada; $A(z)$ – área da camada.

$$h_v = \frac{\int_0^H z A(z) dz}{\int_0^H A(z) dz} \quad (9)$$

Onde: h_v - altura do centro volumétrico; z - altura da camada; $A(z)$ – área da camada; dz – variação de altura da camada.

Quando $L_N > 1$, não há afloramento da água hipolimnética; quando $L_N < 1$, a água fria e profunda rica em nutrientes pode alcançar a superfície durante episódios de vento. Robertson & Imberger (1994) encontraram boa correlação entre o regime do lago (expresso pelo L_N) e a resposta química do lago à forçante meteorológica, mostrando que o vento pode induzir oscilações verticais significativas.

De forma análoga às metodologias estabelecidas no campo da hidráulica, são números adimensionais de primeira ordem, que podem particionar e classificar o regime hidrodinâmico dos ecossistemas lênticos. Sua aplicação é mais indicada em lagos grandes (Imberger, 2001), porém a falta de metodologias estabelecidas especificamente para os reservatórios de menor tamanho justifica sua aplicação com ressalva.

1.2.3. Funcionamento dos ecossistemas aquáticos lênticos

Nos ecossistemas aquáticos, assim como nos terrestres, a cadeia alimentar inicia com os organismos produtores primários, que dão sustentação aos sucessivos níveis de consumidores. A produção é realizada por todos os organismos capazes de sintetizar matéria orgânica a partir de gás carbônico, nutrientes e energia solar. Os produtores primários se localizam principalmente na zona eufótica (iluminada) dos corpos hídricos, sendo que os principais são algas, macrófitas aquáticas e algumas espécies de bactérias, entre as quais cianofíceas, também chamadas de cianobactérias (Esteves, 1998).

Algas planctônicas e macrófitas utilizam à luz do sol, dióxido de carbono e água para produzir açúcar, água e oxigênio molecular. A energia do sol é estocada como energia química, onde a clorofila é geralmente requerida pelas plantas para isso. O açúcar, acompanhado de certos elementos inorgânicos, tais como fósforo, nitrogênio e enxofre, é convertido dentro das células em compostos orgânicos como proteínas e gorduras. A razão de captura de carbono fotossintético na formação de açúcar é chamada 'produtividade primária'. O restante do material produzido pelas plantas e remanescente no sistema é chamado 'produção primária', sendo análogo à biomassa (Estados Unidos, 1990).

A energia solar fixada pelos produtores primários é transferida através da cadeia alimentar aos sucessivos níveis tróficos, sendo que a cada troca alguma energia é perdida na forma de calor. A propriedade de utilizar e transformar a energia são habilidades dos organismos vivos, que produzem energia como parte da sua atividade celular.

As diferentes populações de um ecossistema dependem umas das outras e do componente abiótico para sobreviver. Os seres autotróficos sintetizam o próprio alimento através de fotossíntese e quimiossíntese, enquanto que os heterotróficos não sintetizam o próprio alimento e dependem das moléculas orgânicas produzidas pelos autotróficos para sobreviver.

Nutrientes essenciais para o crescimento autotrófico, como P e N, facilmente podem se tornar indisponíveis e mudanças excessivas no suprimento desses nutrientes freqüentemente estimulam ou inibem um ou mais processos microbiológicos. A escassez de um componente essencial pode resultar na extinção de uma comunidade e sua reestruturação se dá com a dominância de uma, ou ainda poucas populações, que inibem o crescimento de outras (Mitchell, 1972).

Os macronutrientes (C, N, P e S) e micronutrientes (Si, Cu, Mn e outros) são também chamados de elementos biogênicos, pois são necessários à vida e circulam na biosfera do meio ambiente para os organismos e deles de volta ao meio ambiente. Dentre estes, se destaca o fósforo, considerado o nutriente mais crítico na produção dos reservatórios. Para as algas, os micronutrientes necessários à síntese e crescimento são Fe, Mn, K, Cu, Co, Zn, B, Mo e V, que podem ser oriundos do sedimento aquático (Mitchell, 1972; Wetzel, 1993).

Os principais caminhos pelo qual o carbono orgânico é produzido e degradado nos ecossistemas aquáticos são a produção primária (fixa CO_2) e a respiração (libera CO_2), respectivamente, cujo balanço é denominado *metabolismo aquático* e determina os fluxos de CO_2 entre o ecossistema aquático e a atmosfera (Odum, 1956; Marotta, 2006). A disponibilidade de carbono orgânico dissolvido (COD) afeta a atividade de vários microorganismos heterotróficos, que podem estar envolvidos em outros processos geomicrobiológicos. Por exemplo, a falta de COD para o metabolismo de bactérias amonificantes e desnitrificantes limita a remoção microbiológica de nitrato e a ciclagem do N (Stewart *et al.*, 1977).

A produção autotrófica e a decomposição heterotrófica são processos equivalentes, que se caracterizam por uma parceria metabólica, que se torna evidente a partir da clara correspondência entre fitoplâncton e bactérias: seus máximos encontram-se na mesma profundidade (Overbeck & Babenzien, 1964). A relação entre algas e bactérias parece não ser somente quantitativa, mas também qualitativa, visto que as distintas populações de bactérias se alternam e parecem acompanhar a sucessão do fitoplâncton, nos diferentes períodos.

Segundo Jorgensen & Vollenweider (1989), até 40% da produção primária é canalizada imediatamente pelo metabolismo bacteriológico, o que demonstra o importante papel das bactérias no ciclo do carbono: a matéria orgânica dissolvida (MOD) extracelular, produzida por algas autotróficas, é convertida por bactérias em matéria orgânica particulada (MOP), que assim se torna disponível para a cadeia alimentar. Assim, bactérias heterotróficas dominam a transformação dos compostos orgânicos dissolvidos.

A feição mais comum verificada em populações microbiológicas dos sedimentos é o grande aumento que ocorre na transição entre a água hipolimnética e os sedimentos superficiais não compactados. As bactérias aumentam cerca de 3 a 5 ordens de grandeza entre a água hipolimnética e os sedimentos, e decrescem rapidamente com o aumento da profundidade nos sedimentos. Bactérias saprofíticas decrescem ainda mais rapidamente, sugerindo a redução do substrato orgânico rapidamente assimilável abaixo da interface.

Quando as margens do lago ou reservatório são cobertas por macrófitas bem desenvolvidas, o número de bactérias nestes sedimentos é muito maior que nos sedimentos de fundo das áreas de maior profundidade da coluna de água. Bactérias fixadoras de nitrogênio (Azotobactérias e Clostridium) também são mais abundantes em sedimentos com vegetação do que em sedimentos desprovidos dela. Relação similar é verificada entre populações de bactérias hidrocarboneto-oxidantes e hidrogeno-oxidantes, decompositoras de celulose, actinomicetos e fungos.

A atividade microbiológica em ambientes aquáticos continentais tem importância fundamental na ciclagem biogeoquímica de nutrientes, na mineralização da matéria orgânica, e sobre a matéria depositada antes da degradação e imobilização nos sedimentos. Os microorganismos atuam como catalisadores, ligando os componentes abióticos da crosta terrestre com todos os organismos vivos.

As reações de decomposição orgânica catalisada por microorganismos normalmente resultam em valores baixos da saturação de OD no hipolímnio e na existência de outros produtos dissolvidos, que podem determinar a disponibilidade de elétrons, em vez do O_2 . Íons como SO_4 , NO_3 e, em condições anaeróbicas extremas, a razão CH_4/CO_2 , produzidos pela fermentação de matéria orgânica, podem determinar a disponibilidade de elétrons em solução (Baird, 2002).

A degradação da matéria orgânica pode ocorrer em condição aeróbica, pela quebra de moléculas orgânicas por oxidação levando a formação de CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} ; ou na condição anaeróbica, formando CH_4 , CO_2 , NH_3 e H_2S . Enquanto a mineralização aeróbica requer um suprimento suficiente de oxigênio atmosférico, a mineralização anaeróbica requer um amplo suprimento de aceptores de elétrons, tais como CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} .

A oxidação microbiológica pode ser incompleta, resultado da limitação de oxigênio ou da sua completa ausência ou da limitação de aceptores, o que favorece a fermentação de compostos intermediários. Por outro lado, também pode ser devido à inabilidade de certas populações de microorganismos em oxidar completamente certos compostos orgânicos por causa de deficiências enzimáticas.

Quando a matéria orgânica é completamente degradada em condições anóxicas, uma sucessão de microorganismos está envolvida. Um grupo fornece enzimas hidrolíticas para despolimerizar proteínas, carboidratos, etc. O mesmo grupo ou um diferente converte os produtos da hidrólise a ácidos orgânicos e álcoois. Em presença de sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-), bactérias sulfato redutoras e desnitrificantes, respectivamente, podem oxidar esses produtos a gás carbônico (CO_2) e, na ausência de SO_4^{2-} e NO_3^- , outro grupo de microorganismos pode converter

ácidos orgânicos e álcoois a CO_2 e H_2 . Bactérias formadoras de metano podem converter o CO_2 e H_2 , bem como o acetato residual, em CH_4 . A Tabela 1 apresenta as principais mudanças químicas em condições anóxicas em águas naturais.

Tabela 1: Reações que ocorrem em condições anóxicas e ordem de consumo dos oxidantes

Oxidante consumido	Reação	Ambiente
1. Desnitificação NO_3^-	$5 \text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Principalmente Anóxico
2. Redução Mn	$\text{CH}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^-$	Principalmente Anóxico
3. Redução Fe	$\text{CH}_2\text{O} + 7 \text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8 \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	Anóxico
4. Redução SO_4	$2 \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HCO}_3^-$	Anóxico
5. Formação CH_4	$2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	Anóxico

(Fonte: Berner & Berner, 1996).

Neste contexto, os microorganismos atuam como agentes de concentração, dispersão ou fracionamento da matéria mineral. Sua influência metabólica pode ser direta, pela ação de enzimas, ou indireta, pela ação química dos produtos metabólicos, ou ainda por concentração passiva de substâncias inorgânicas na superfície das células e alteração das condições de pH e Eh do ambiente (Ehrlich, 1981).

Microorganismos estão implicados tanto na redução do fósforo pentavalente aos menores estágios de valência, como na oxidação das formas reduzidas de fósforo à fosfato. A atividade microbiana desempenha importante papel na disponibilização do P, seja pela produção de ácidos orgânicos ou minerais (quelatos), que promovem a hidrólise enzimática do fosfato orgânico para ortofosfato, seja pela produção de H_2S , ou devido à redução de fosfatos férricos (Ehrlich, 1981).

1.2.3.1. Nutrientes limitantes

A introdução de nutrientes nos ecossistemas aquáticos lênticos coloca em movimento uma cadeia de eventos que, em boa parte, dependem da estrutura térmica. De acordo com a equação genérica da atividade fotossintética, uma relação ótima para utilização dos nutrientes se situa em torno de 100:10:1 de C:N:P (Berner & Berner, 1996). No caso de lagos com tempo de retenção elevado, os alimentos são essencialmente mantidos ou acumulados por circulação nos vários níveis tróficos.

A limitação do crescimento devido à indisponibilidade de nutrientes é expressa como uma função da concentração inicial de nutrientes no meio, sendo considerada irrestrita em condição suficiente de disponibilidade. Entretanto, essa não é uma aproximação totalmente realista, porque em ambientes aquáticos naturais existem perdas contínuas, substituição e interconversão de nutrientes disponíveis em indisponíveis e vice-versa, que dificultam uma determinação adequada do fluxo relevante de nutrientes (Rhee, 1980).

Uma estimativa preliminar para saber se o crescimento de algas está sendo controlado pelo fósforo ou pelo nitrogênio, a relação entre concentrações N/P pode ser considerada limitante pelo P quando superior a 10, o que normalmente acontece em lagos grandes com predominância de fontes difusas. Numa razão N/P inferior a 10, o nitrogênio pode se tornar limitante, sendo mais comum em lagos pequenos com predominância de fontes pontuais (Thomann & Mueller, 1987).

De acordo com Salas e Martino (1991), os lagos tropicais da América Latina são na sua maioria limitados por fósforo. Apesar da concentração de ortofosfato disponível se mostrar altamente correlacionável com o crescimento de algas cianofíceas, seu desenvolvimento depende ainda de outros fatores, tais como radiação solar, temperatura e demais nutrientes.

Por comparação das razões N:P nas células de algas de culturas com águas naturais de lagos, Forsberg *et al.* (1978) determinaram o papel desses nutrientes como limitantes do crescimento (Tabela 2).

Tabela 2: Razões de N:P limitantes do crescimento em relação aos níveis de clorofila-a

Total N / P	Nutriente limitante	Nível de clorofila (mg/m ³)
12	P	< 20
7 – 12	N ou P	20 – 70
< 7	N	> 70

(Fonte: Forsberg *et al.*, 1978).

Onde:

- N:P > 12 → P é o fator limitante
 N:P < 7 → N limita o potencial crescimento
 7 < N:P < 12 → Ambos não são fatores limitantes

Forsberg *et al.* (1978) propuseram que N e P são consumidos pelo fitoplâncton em uma relação de massa com média de 7,2:1. Na medida em que a relação se afasta da ideal, aumentaria a limitação na produção (Overbeck, 2000a). Entretanto, as razões N:P ótimas para o desenvolvimento diferem entre as espécies, sendo encontradas razões situadas entre 7 para a diatomácea *Melosira binderana*, 9 para a cianobactéria *Microcystis* e 20 - 30 para três espécies de *Chlorococcales*. O desenvolvimento da comunidade é influenciado pelo resultado da competição por nutrientes, pois é a interação entre a quantidade total de nutrientes e sua participação entre as populações que estrutura a comunidade do meio numa determinada direção (Rhee, 1980).

A limitação por nutrientes pode ser resultado de falta temporária, relacionada ao consumo, ou imobilização do nutriente. Distintas são as características dos ciclos do P e N que norteiam a disponibilidade desses elementos. Conforme Overbeck (2000b), o ciclo do P se encontra fortemente relacionado às condições de circulação do lago. A produção primária do fitoplâncton epilimnético baseia-se no giro rápido de fosfato inorgânico biodisponível. As altas taxas de troca na interface água-sedimento, sob condições anóxicas, são responsáveis pela carga interna do hipolímnio.

As bactérias, devido a sua atividade metabólica (degradação de Pp, atividade de exoenzimas), têm grande importância na dinâmica do ciclo do P em águas. Com a circulação e a adição de oxigênio nas partes profundas e anóxicas do fundo do lago, o ferro será oxidado e provocará redução drástica do fosfato inorgânico dissolvido, em parte devido à adsorção, em parte pela precipitação do fosfato férrico. O P existente no metalímnio e hipolímnio depende das taxas de sedimentação do plâncton, da decomposição e desenvolvimento das populações microbianas do fundo dos lagos.

Com relação ao N, o ciclo é controlado por processos microbiológicos: nitrificação, desnitrificação, fixação de nitrogênio molecular e amonificação de nitratos, onde o oxigênio exerce influência decisiva. A presença de oxigênio determina as taxas de nitrificação e a desnitrificação ocorre somente em condições anóxicas, ou de pouco oxigênio. São numerosos os estágios de oxidação e redução dos compostos nitrogenados. A amônia é nitrificada por *Nitrossomonas* resultando em nitritos. A oxidação dos nitritos é feita a seguir pelas *Nitrobacter*, resultando em nitratos.

A presença de nitrogênio orgânico e amônia em concentrações elevadas indicam poluição recente, enquanto a presença de nitrato em concentrações mais altas sugere contaminação mais antiga, com menor risco à saúde pública. A ocorrência do nitrogênio na forma de amônia (NH₃) é

muito tóxica para peixes (em concentrações acima de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto o nitrato é um dos elementos que provocam a eutrofização dos corpos de água (Overbeck, 2000b).

Admitindo uma condição de circulação dos nutrientes para o conceito de “comunidade fechada”, a classificação de lagos e reservatórios de acordo com a *produtividade total* pode ser medida pela fotossíntese de matéria orgânica que, apesar de imperfeito, permite a classificação do corpo hídrico em oligotrófico, mesotrófico e eutrófico. Os efeitos combinados da matéria orgânica fornecida ao lago por produção autotrófica e por fontes alóctones poderão resultar em alguma situação entre os extremos oligotrófico e eutrófico (Nogueira, 1991).

Em águas oligotróficas, o oxigênio pode estar presente no hipolímnio, enquanto que em águas eutróficas prevalecem condições anóxicas. A estratificação do oxigênio é menos pronunciada nos reservatórios com rápido fluxo longitudinal, enquanto que os reservatórios rasos normalmente não apresentam estratificação em seus níveis de oxigênio, podendo apresentar depleção de OD em toda a coluna de água.

1.2.3.2. Estratégias de sobrevivência da comunidade fitoplanctônica

A sobrevivência e a distribuição das espécies dependem da sua habilidade ao crescimento em uma razão suficiente para substituir as contínuas perdas devido à falta de nutrientes, absorção por outras espécies e parasitismo (ADVANCES, 1977).

Quando as condições do meio favorecem o supercrescimento de cianofíceas, o desenvolvimento de parasitas e outros organismos em simbiose são estimulados e começa a competição por nutrientes. A produção de oxigênio na fotossíntese é característica das cianofíceas durante o dia, por isso a sua superfície celular é um ambiente particularmente suscetível para mixobactérias aeróbicas, que podem levar a lise celular na presença de oxigênio. A morte de algumas espécies provê uma fonte de componentes orgânicos essenciais para o crescimento de bactérias e, enquanto houver oxigênio dissolvido, existe a correlação positiva entre o número de algas e bactérias. A competição pode ativar nas cianofíceas a produção de inibidores (toxinas), que eliminam outras espécies que não dispõem deste artifício, reduzindo a competição por nutrientes e os agentes patogênicos.

A patogenia algal pode levar à lise celular ou apenas afetar secundariamente aquelas que já não estão saudáveis, aumentando seu peso e levando a decantação, a menos que ainda consigam regular seu metabolismo intracelular e flutuabilidade (Stewart & Daft, 1977). Quando

ocorre a lise em um evento de explosão de algas, a água se torna anóxica, levando ao declínio do número de bactérias, embora haja excedente de carbono.

Os produtos extracelulares liberados durante a lise celular podem afetar também os organismos que os cercam, agindo como quelantes, que protegem e reduzem a toxicidade dos compostos solúveis liberados pelas cianofíceas. Os produtos orgânicos extracelulares liberados incluem aminoácidos, amidas, peptídeos, polipeptídeos, ácidos orgânicos, polissacarídeos, enzimas, material lipídico, etc. Eles também podem regular a atividade de patógenos e outros organismos sendo tóxicos ou servindo de fontes de material orgânico para o crescimento.

As substâncias tóxicas produzidas pelas cianofíceas as beneficiam, inibindo outras espécies, sejam elas algas, fungos, bactérias, invertebrados ou peixes, e concedem a elas uma competitiva vantagem na redução de patógenos e competição por nutrientes.

Com a produção de inibidores, *Microcystis* pode inibir organismos eucariontes, *Oscillatoria splendida* inibe certas bactérias e *Anabaena variabilis* inibe *E. coli* (Stewart & Daft, 1977). São também conhecidos efeitos sobre *Daphnia*, *Cyclops* e outros crustáceos, peixes, galinhas, vacas, cães, porcos e, mais recentemente, foi comprovada toxicidade em humanos.

A sobrevivência da comunidade fitoplânctônica também pode ser ameaçada por fungos e parasitas que são conhecidos como patógenos em algas azuis e verdes. São conhecidos como hospedeiros os gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Gomphosphaeria*, *Lyngbya*, *Microcystis* e *Oscillatoria*. A distribuição ecológica dos parasitas, em geral, segue a abundância das algas. Quando as condições do meio favorecem o crescimento fungal mais que das algas, morrem as hospedeiras. Sabe-se que o grau de parasitismo está relacionado ao nível de oxigênio dissolvido na água. A saturação de oxigênio abaixo de 70%, pH entre 6-8 e o decréscimo da alcalinidade são condições ótimas para o crescimento desses parasitas, condições essas que são semelhantes àquelas favoráveis ao fitoplâncton (ADVANCES, 1977).

Os patógenos e as algas hospedeiras podem interagir de várias maneiras em situações de supercrescimento de algas, regulando o aparecimento e desaparecimento destas. Embora o hospedeiro seja necessário para que o parasita ocorra, existe uma correlação não muito direta entre o número de vírus e de hospedeiras encontradas. É possível que o gênero de cianofíceas suscetível ao ataque viral raramente seja dominante, justamente por ser alvo de parasitas. De fato, *Anabaena* e *Microcystis*, raramente são atacadas por vírus e são os gêneros mais comuns encontrados em eventos de supercrescimento de algas.

1.2.4. Classificação trófica e medidas de controle da eutrofização

Um dos parâmetros utilizados para classificação trófica, a concentração de clorofila-a indica a quantidade bruta de fitoplâncton. Nos lagos de clima temperado, Chapra & Tarapchak (1976) sugeriram as seguintes faixas de clorofila-a para estimativa da classificação trófica: a) eutróficos: 5-10 $\mu\text{m L}^{-1}$; b) mesotrófico: 1-15 $\mu\text{m L}^{-1}$; c) oligotrófico: 1-4 $\mu\text{m L}^{-1}$. Pela superposição das faixas de concentração, fica claro que o simples conhecimento da produção fitoplanctônica é insuficiente para determinar o nível trófico de um lago. Além disso, em regiões tropicais, as altas temperaturas provocam maior concentração de clorofila-a sem que isso implique necessariamente em eutrofização (Nogueira, 1991).

Overbeck (2000b) cita diversos métodos para qualificação do estado trófico: 1) a composição da comunidade fitoplanctônica; 2) o conteúdo de proteína da água; 3) a correlação entre fósforo total e clorofila-a; 4) o Índice de Carlson; e 5) a razão produção \times decomposição. A correlação entre fósforo total e clorofila-a tem sido empregada rotineiramente e, com frequência, agregando informações multivariadas como no Índice de Carlson (1977).

Entretanto, a análise dos reservatórios quanto ao estado trófico só pode ser feita após o período transiente de estabilização pelo qual passam todos os reservatórios. O nível de produtividade depende das características da área inundada e do tratamento a ela dado (remoção da vegetação por corte, queima, etc.) antes da inundação. Em reservatórios com tempos de detenção prolongados, o efeito das condições iniciais praticamente determina suas características de produtividade (Nogueira, 1991).

As estratégias de controle da eutrofização podem ser preventivas (de atuação preferencialmente na bacia hidrográfica) ou corretivas (atuando no lago ou represa). São exemplos do primeiro grupo de medidas as práticas que reduzem o aporte de nutrientes através de fontes externas, incluindo esgotos ou drenagem pluvial. O tratamento de esgotos deve chegar ao nível terciário para remover nutrientes e o efluente tratado deverá ser lançado à jusante da represa ou, alternativamente, infiltrado no solo. Para controle da drenagem urbana, recomenda-se controlar o uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica, reestabelecer faixas verdes ao longo da represa e de seus tributários e construir barragens de contenção, caso seja necessário (Von Sperling, 1996).

Como a origem da eutrofização está relacionada aos nutrientes que ingressam nos corpos hídricos, a utilização de banhados é uma opção ecotecnológica que pode auxiliar na preservação do ambiente aquático. Os processos ecotecnológicos de tratamento são baseados na capacidade

de auto-ajuste dos ecossistemas e da natureza e são opções que, uma vez introduzidas, permitem o estabelecimento de um novo equilíbrio no ambiente, podendo ser utilizados para corrigir mananciais comprometidos ou prevenir o comprometimento de reservatórios estratégicos para o abastecimento.

As zonas alagadiças possuem reconhecido valor pelo controle de cheias, melhoria da qualidade da água para tratamento, *habitat* para peixes, vida selvagem, etc. O sistema é sustentado pela energia solar e tem a importante função de conservação genética. Normalmente, o banhado é acoplado ao ecossistema a ser protegido e funciona como um tratamento avançado, provocando trocas químicas entre os corpos de água e com a vantagem de que se trata de sistema natural de depuração (De Luca, 1991).

No caso de haver necessidade de medidas corretivas, as técnicas existentes podem incluir uma ou mais das seguintes estratégias: desestratificação induzida, mudança do potencial de oxirredução do fundo do lago, circulação de águas hipolimnéticas, diluição da descarga hipolimnética com águas de melhor qualidade, remoção de sedimentos ou sua fixação, remoção de nutrientes por biomassa planctônica, transferência de nutrientes para a biomassa vegetal e animal, remoção de macrófitas, sombreamento, precipitação química de fosfatos, aplicação de herbicidas ao plâncton, aplicação de cal ou biomanipulação (De Luca, *op cit.*).

Logicamente, algumas dessas alternativas podem resultar em efeitos adversos para o ecossistema aquático, de maneira que toda a intervenção direta no manancial só é justificada como medida emergencial e, ainda assim, são cada vez menos recomendadas, tendo em vista as conseqüências que podem trazer, a exemplo da precipitação química de fosfatos por CuSO_4 , que pode resultar em elevação dos níveis de cobre na água e um comprometimento ainda maior no sedimento.

1.3. SEDIMENTOS AQUÁTICOS E INTERAÇÃO COM FOSFATO

Os sedimentos aquáticos naturais são usualmente uma complexa mistura de minerais, matéria orgânica e componentes biológicos. Dentre estes, os minerais podem consistir de uma variedade de componentes, como argilominerais, carbonatos, silicatos e óxidos, entre outros.

Em rios e lagos, as principais fontes desses minerais são: (1) a ciclagem interna de sedimentos de fundo induzidas por convecção de massa e termal, ação do vento ou bioturbação; (2) escoamento superficial ou subsuperficial influenciado pelas práticas de manejo impostas na bacia; (3) deposição aérea seca ou úmida; e (4) erosão dos bancos, particularmente durante eventos de cheia (House, 1998).

Na maioria dos ecossistemas aquáticos lênticos, o sedimento é o compartimento que apresenta maior concentração de nutrientes, especialmente os sedimentos orgânicos, que apresentam teores de matéria orgânica superiores a 10% em peso seco. Em função da origem dessa porção orgânica, se autóctone ou alóctone, estes sedimentos podem ser classificados como “*Gyttja*” ou “*Dy*”, respectivamente (Wetzel, 1993).

O termo *Gyttja* é utilizado para designar material orgânico finamente dividido, composto pela mistura de fragmentos de plantas e plâncton, grãos de quartzo e mica, espículas silicosas, esqueletos de insetos e crustáceos, juntamente com pólen e esporos (Hansen, 1959). O sedimento tipo *Gyttja* consiste de uma lama hidratada, de cor cinza escuro a esverdeado, com pH em torno da neutralidade (Lundqvist, 1927). Devido aos diferentes produtos gerados pela degradação da MO autóctone em meio oxidado ou reduzido, a *Gyttja* pode ser subdividida, com o termo “*Sapropel*” correspondendo ao sedimento formado em condições reduzidas (Kukal, 1971). O *Sapropel* possui cor preta, com maior teor de MO e relação C/N do que a *Gyttja*. É formado em lagos onde a condição anóxica permanece a maior parte do ano, produzindo metano e gás sulfídrico, o que resulta em odor característico (Naumann, 1931).

O tipo “*Dy*” é marrom a marrom escuro, consiste dos mesmos constituintes da *Gyttja*, porém com maior quantidade de substâncias húmicas. De tato gelatinoso (como um gel), possui maior teor de matéria orgânica e relação C/N (Hansen, *op cit.*). São característicos de lagos pequenos e rasos, onde a contribuição alóctone é importante, principalmente em lagos que são pobres em bases e com pH baixo (Lundqvist, *op cit.*).

A presença de MO confere propriedades importantes ao ambiente aquático, destacando-se a resistência às modificações de pH e efeitos sobre propriedades físicas e biológicas, incluindo poder sobre a agregação das partículas e estimulação da atividade microbiana. A Tabela 3

apresenta resumidamente as principais características dos tipos de sedimentos orgânicos apresentados, classificados de acordo com a origem da matéria orgânica.

Tabela 3: Classificação de sedimentos orgânicos segundo a origem da matéria orgânica

Gyttja		Dy
Gyttja	Sapropel	
Predominantemente Autóctone	Predominantemente Autóctone	Predominantemente Alóctone
Cinza escuro a esverdeado	Preto e malcheiroso	Marrom
Baixo conteúdo orgânico	Alto conteúdo orgânico	Mais alto conteúdo orgânico
Baixa relação C/N	Alta relação C/N	Mais alta relação C/N
pH em torno da neutralidade	pH em torno da neutralidade	pH baixo
Bem oxigenado	Anóxico	-x-

(Fontes: Lundqvist, 1927; Naumann, 1931; Kukul, 1971; Wetzel, 1993).

Os sedimentos orgânicos de origem autóctone normalmente estão associados a lagos e reservatórios eutrofizados, resultado da sedimentação de algas mortas, enquanto a matéria orgânica alóctone resulta de contribuição externa. O conteúdo de fósforo disponível pode ser baixo nos ecossistemas oligotróficos e aumentar conforme o grau de trofia. A quantidade de fosfato reciclado depende das condições físico-químicas do meio e da taxa de decomposição da matéria orgânica (Esteves, 1998).

Partículas coloidais podem ser de natureza orgânica ou inorgânica e possuem em comum o fato de apresentarem carga elétrica superficial, o que contribui para a dissolução de minerais e influencia diretamente a floculação ou sedimentação das partículas (Arboleda Valencia, 1973; Chapra, 1997).

As partículas alóctones tendem a ter uma vasta gama de tamanhos, enquanto as partículas autóctones normalmente encontram-se num intervalo de tamanho inferior, em função da sua origem a partir de bactérias e organismos unicelulares planctônicos. Entretanto, partículas orgânicas e inorgânicas também podem se aglomerar para formar agregados, flocos ou colônias, com efeitos sobre a sedimentação das partículas (Chapra, 1997). A Figura 3 demonstra uma variedade de tamanhos de partículas que podem ser encontradas em águas naturais.

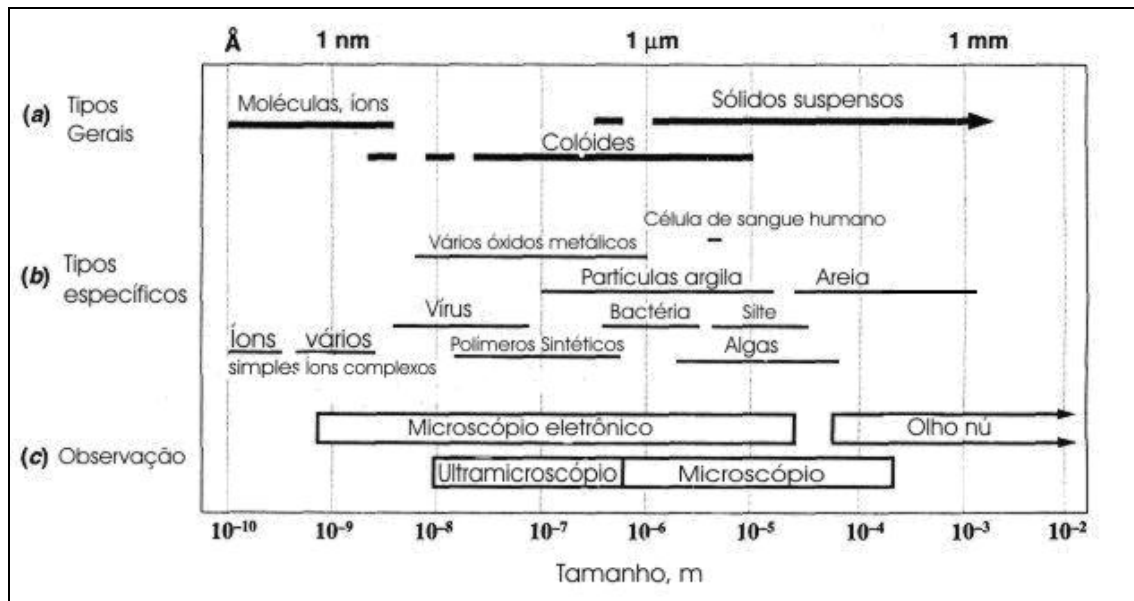


Figura 3: Tamanhos das partículas em águas naturais.

(Fonte: Modificado de Chapra, 1997).

Os sedimentos incorporam importantes subsídios para o entendimento dos processos de transferência no ambiente aquático. Possuem o papel efetivo não só de acumular ou estocar espécies nutrientes e contaminantes, mas também de intercambiar tais espécies com a coluna de água. Os sedimentos depositados no fundo dos ambientes aquáticos constituem verdadeiros arquivos de informações de natureza física, química e biológica, uma vez que as camadas são depositadas temporal e seqüencialmente (Mozeto, 2004).

A transferência de íons ou moléculas da solução para a fase sólida, definida como adsorção, é uma das formas através das quais os elementos podem ser imobilizados na fase sólida, onde as superfícies dos argilominerais e os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn possuem grande importância por sua afinidade por alguns compostos, entre os quais o fosfato, e influência na cinética de liberação e captura (House, 1998).

As formas aquáticas do P envolvem sólidos minerais (apatita, variscita, strengita), fases mistas (PO_4 -argilas, PO_4 -oxihidróxidos metálicos, PO_4 -quelatos, PO_4^{3-} -inositol) e orgânicas (material celular bacteriano, planctônico, detritos de plantas e proteínas). As formas pouco solúveis podem ser orgânicas, como os pirofosfatos, que formam compostos com diversos cátions divalentes, entre eles Mn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Stumm & Morgan, 1970).

1.3.1. Equilíbrio do fosfato em ecossistemas aquáticos

Em águas naturais, estão presentes vários ácidos ou bases, sendo que um deles normalmente apresenta uma contribuição dominante para a concentração de íons hidrogênio (ou hidróxido). Nesta situação, a posição de equilíbrio dos outros ácidos ou bases fracos é determinada pelo nível de H^+ ou OH^- do processo dominante.

O equilíbrio ácido-base do sistema de carbonatos controla o pH dos ambientes aquáticos naturais. O ácido carbônico (H_2CO_3) é um ácido poliprótico fraco, que dissociado na forma de bicarbonato (HCO_3^- , $pK = 7.3$), é geralmente responsável por manter o pH da água em torno da neutralidade. A Eq. 10 demonstra como é obtida a constante de equilíbrio (K) de uma dada reação:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (10)$$

Onde: $[A]$ e $[B]$ - concentrações dos reagentes; $[C]$ e $[D]$ - concentrações dos produtos; e K - constante de equilíbrio ($pK = -\log K$).

A constante de dissociação ácida (K_a) representada por pK_a ($pK_a = -\log K_a$) corresponde a acidez do composto. O H_3PO_4 é um ácido poliprótico fraco, cujas constantes de dissociação são $pK_{a1} = 2,1$, $pK_{a2} = 7,2$ e $pK_{a3} = 12,3$. Quanto maior o valor de pK_a , mais fraca será a propriedade ácida do composto (Figura 4).

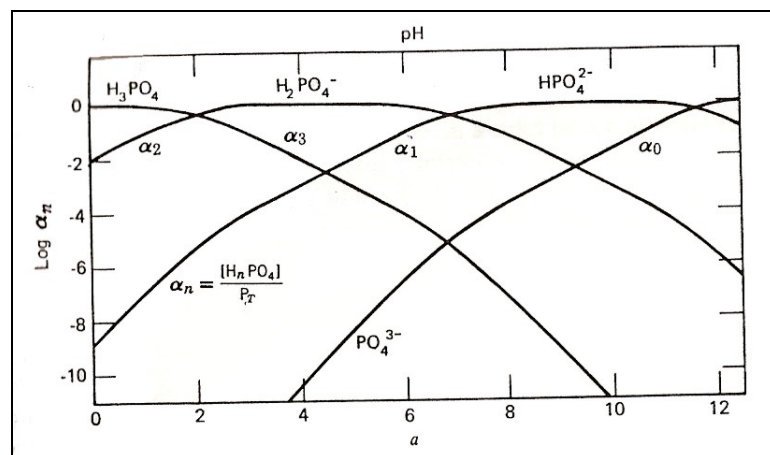


Figura 4: Efeitos do pH nas formas de fósforo em águas.

(Fonte: Stumm & Morgan, 1970).

O pH determina a distribuição das espécies de fósforo em solução, ou seja, controla a solubilidade, a formação de complexos e os processos de sorção de fósforo. O ambiente aquático natural favorece a presença dos íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , que se encontram amplamente distribuídos em solução em condições de pH em torno da neutralidade (6 – 7) (Stumm & Morgan, 1970).

Entre os íons maiores que formam fases estáveis com o P, destacam-se o Ca^{2+} , Fe^{2+} e Al^{3+} . A presença de fosfato solúvel não deve ser controlada pelo Ca^{2+} , a menos que em sedimentos carbonáticos e que exista Ca^{2+} em solução e excesso.

A Figura 5 demonstra que a solubilidade da hidroxiapatita $\text{CaOH}(\text{PO}_4)_3(\text{s})$ é menor que da apatita $\text{CaHPO}_4(\text{s})$. A hidroxiapatita reage com água formando complexos superficiais em equilíbrio metaestável com a solução. Numa água hipotética com hidroxiapatita e 40 mg L^{-1} de Ca^{2+} a pH 7, o fosfato solúvel é limitado a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Num nível de Ca^{2+} de 100 mg L^{-1} , o equilíbrio máximo baixa para $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, demonstrando que a complexação é significativa nessa situação (Stumm & Morgan, 1970).

Com relação ao Fe e Al, Stumm & Morgan (1970) demonstram que $\text{FePO}_4(\text{s})$ é mais solúvel que $\text{AlPO}_4(\text{s})$. A solubilidade mínima do $\text{AlPO}_4(\text{s})$ é $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a pH 5, $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a pH 6 e $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a pH 7. Para o FePO_4 , a solubilidade mínima é $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a pH 5 e $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a pH 6 (Figura 5).

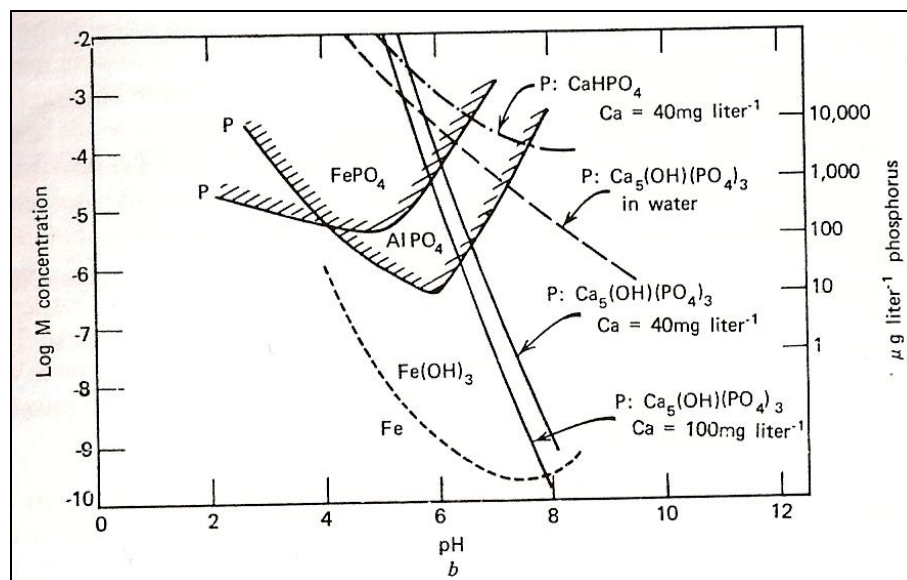


Figura 5: Efeitos do pH, Fe, Al e Ca nas formas de P em águas.

(Fonte: Stumm & Morgan, 1970).

Estudos mostram que a liberação de P aumenta com o acréscimo do pH até em torno de 9,5, acima do qual começa a decrescer em solução. Estes fatos são atribuídos a dois processos distintos: 1) dessorção de P de óxidos e hidróxidos devido à troca por OH⁻; e 2) precipitação de P como hidroxiapatita (Andersen, 1975; Fisher & Wood, 2004). A menos que em ambientes calcários ou condições francamente alcalinas de pH, a precipitação de hidroxiapatita não deve ser o processo dominante em lagos e reservatórios (Stumm & Morgan, 1970).

Como as condições de pH normalmente verificadas em águas naturais se situam em torno da neutralidade e tendem a ser ligeiramente ácidas, a formação de complexos entre PO₄ e Fe ou Al é favorecida. A precipitação de PO₄ de Fe e Al e a adsorção de PO₄ em polifosfatos em óxidos e hidróxidos provavelmente constituem os principais mecanismos responsáveis pela retenção de fósforo nos sedimentos (Stumm & Morgan, 1970). Do ponto de vista termodinâmico, o baixo pH favorece a adsorção de ânions (McBride, 1994).

Alguma contribuição para o PO₄ solúvel total poderia ser também oriunda de cátions divalentes (Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), que formam precipitados com pirofosfatos. Entretanto, em virtude dos níveis de Mg²⁺ e Ca²⁺ usualmente encontrados em rios e lagos, a precipitação com fosfatos condensados não é esperada.

A abundância de manganês (Mn) nesses ambientes é muitas vezes maior que a relação média de Fe:Mn (50:1) na crosta continental, mas como a afinidade do Mn⁴⁺ pela OH⁻ é muito maior que a do Fe³⁺, dificilmente dentro do intervalo de pH das águas naturais outros ligantes orgânicos ou inorgânicos possam competir com OH⁻ pela coordenação do Mn⁴⁺ (Stumm & Morgan, 1970).

De maneira similar ao pH, uma das reações de equilíbrio redox é a dominante e determina a disponibilidade de elétrons para a ocorrência simultânea das outras reações redox. Conhecendo-se a posição de equilíbrio do processo dominante, pode-se chegar à posição de equilíbrio das outras reações (Baird, 2002).

Nas reações de oxirredução, ocorre transferência de elétrons entre os reagentes. As reações de redução e oxidação de elétrons (reações redox) termodinamicamente possíveis são aquelas que produzem energia (Stumm & Morgan, 1981). O elétron doador (D_n) perde *n* elétrons (e⁻) e é oxidado enquanto que o elétron receptor (R_n) ganha *n* elétrons e é reduzido:



Conforme Snoeyink & Jenkins (1980), a quantidade de energia produzida dependerá dos elétrons doadores e receptores utilizados, podendo ser quantificada pela reação de energia livre de Gibbs, considerando pressão e temperatura constantes:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{f, \text{produtos}}^\circ - \sum \Delta G_{f, \text{reagentes}}^\circ \quad (12)$$

Onde: ΔG° – variação de energia livre da reação no estado padrão (expresso em J/mol); $\Delta G_{f, \text{produtos}}^\circ$ - energia livre de formação de produtos no estado padrão; $\Delta G_{f, \text{reagentes}}^\circ$ - energia livre de formação para reagentes no estado padrão.

Com relação à quantidade de energia livre que é consumida ou produzida durante o curso de uma reação, se $\Delta G^\circ < 0$, a reação é espontânea, produz energia transformando os reagentes em produtos. Se $\Delta G^\circ > 0$, a reação não é espontânea, havendo necessidade de introduzir energia no sistema. Para condição diferente do padrão (25°C, 1 atm e atividade de todos os íons envolvidos $\{i\} = 1$), a variação de energia livre da reação (ΔG) é dada pela equação:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (13)$$

Onde: ΔG – variação de energia livre da reação em condições diferentes do padrão; R – constante dos gases; T – temperatura em Kelvin; Q – quociente da reação de equilíbrio.

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (14)$$

Quando a razão (Q) é idêntica à constante de equilíbrio (K), o sistema está em equilíbrio, $\Delta G = 0$, então, nas condições padrão de formação:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (15)$$

Quanto mais negativo for o ΔG° , maior será a constante de equilíbrio (K). Como tanto a variação de energia livre ΔG° quanto os potenciais de meia-reação são medidos em referência à meia-célula unitária de H^+ , então a partir da condição padrão de formação do $H_2(g)$, $\Delta G^\circ = 0$ e $E^\circ = 0$, se estabelece a relação:

$$\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ} \quad \text{ou} \quad \Delta G = -nF E$$

Onde: E° - diferença de potencial padrão de formação (volts); n - número de elétrons envolvidos na reação; F - constante de Faraday (= carga por mol de elétrons ou por equivalente); E - diferença de potencial; e nF representa a quantidade de carga que é transportada por uma diferença de potencial de E volts.

A variação de energia livre (ΔG°) e o potencial elétrico (E°) possuem sinais opostos e a reação é espontânea se o potencial da reação for positivo.

O efeito da concentração (ou atividade) de reagentes e produtos pode ser obtido através de uma relação quantitativa entre o potencial e a atividade dos íons, dado pela Equação de Nerst.

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{0.059}{n} \right) \cdot \log Q \quad (16)$$

Onde: E é o potencial da célula como função do quociente da reação (Q). No equilíbrio ($Q = K$), da mesma forma que para o $\Delta G = 0$, quando $E = 0$:

$$E^{\circ} = \left(\frac{RT}{nF} \right) \cdot \ln K \quad (17)$$

No ambiente natural, dificilmente o equilíbrio é alcançado e as medidas fornecem um potencial misto, que reflete o sentido em que as reações redox são favorecidas. Entretanto, conhecendo as condições de pH e oxirredução da interface água-sedimento, juntamente com a condutividade elétrica e as atividades dos íons maiores em solução, é possível calcular a distância dos potenciais medidos ao potencial de equilíbrio (calculado) (Helmke, 2005).

Como o fosfato ocorre em baixas concentrações, suas transformações aquáticas (dissolução, transporte, distribuição, precipitação e acumulação) são inter-relacionadas e interdependentes com outros componentes que possuem uma distribuição mais ampla em águas naturais, principalmente o Fe (Stumm & Morgan, 1970).

A adsorção de P em óxidos de Fe depende fortemente da condição redox, pois os íons metálicos, em suas formas oxidadas, se caracterizam por baixa solubilidade, formando

precipitados ou complexos que apresentam forte capacidade de adsorver espécies fosfatadas (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-). Já em condições de anoxia (ausência de oxigênio livre), o potencial redox favorece a solubilização de elementos metálicos (Fe e Mn) e a liberação de P retido naquelas estruturas para a água intersticial (Baccini, 1985; Moore *et al.*, 1991).

A concentração de fosfato na água sobrejacente ao sedimento é regulada pelo equilíbrio entre o consumo biológico, solubilidade, adsorção e troca de íons, onde o controle abiótico é exercido pelas interações químicas entre o fosfato e íons como Fe^{3+} , Al^{3+} e Ca^{2+} (Stumm & Morgan, 1970).

1.3.2. Substratos geoquímicos

O termo 'substrato geoquímico' é utilizado para designar os componentes químicos encontrados nos sedimentos aquáticos, separados e identificados de acordo com o tipo de associação que fazem com os elementos químicos, podendo ser subdivididos em grupos de fases químicas, tais como carbonatos, argilominerais, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos, silicatos, etc.; ou em grupos de mecanismos químicos identificados pelo tipo de associação existente entre os elementos e os substratos, tais como adsorção, precipitação, ligações organometálicas, incorporação em cristais, etc. (Horowitz, 1991).

A variabilidade natural dos substratos, das condições ambientais a que são submetidos (T, pH, OD, Eh) e a suíte microbiológica atuando sobre eles conduzem a diversos cenários possíveis e mutáveis, conforme a atuação dessas condições no tempo. A composição superficial dos minerais é influenciada pela exposição ao ambiente aquático, conduzindo a interfaces complexas entre *coatings*, precipitados sólidos, coprecipitados e material organicamente derivado. São exemplos dos efeitos dessa exposição a coprecipitação de PO_4 com calcita em águas duras e a precipitação de fosfatos de ferro amorfo na presença de *coatings* de Fe-Mn (House, 1998).

Agregados muito pequenos (< 1mm) representam um intervalo granulométrico onde se encontram partículas muito finas cimentadas por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ligados por *coatings* de matéria orgânica, entre outros substratos (Horowitz, 1991). A Figura 6 representa a superfície de uma partícula agregada, com o desenvolvimento de regiões heterogêneas e a precipitação de carbonatos, óxidos e hidróxidos, formação de biofilme iniciado pelo ataque de bactérias, reações de troca ou sorção de solutos e materiais poliméricos, tais como polissacarídeos e ácidos fúlvicos (House, 1998).

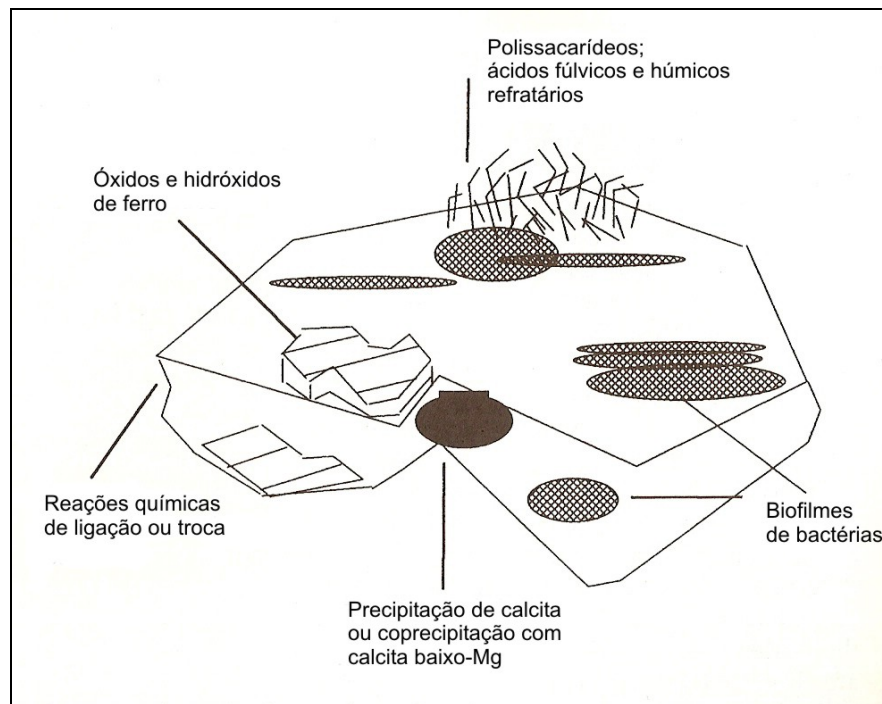


Figura 6: Representação da complexidade de uma partícula mineral agregada após exposição à água natural. (Fonte: modificado de House, 1998).

Reações químicas superficiais são extremamente importantes na interação entre os solutos e os sedimentos aquáticos. Os ácidos húmicos podem decompor rapidamente muitos sulfetos, óxidos e carbonatos. O ataque prolongado por ácidos húmicos e fúlvicos pode resultar na extração de vários elementos, incluindo muitos cátions (House, 1998).

Em geral, os substratos geoquímicos possuem maior capacidade de concentrar elementos-traço quanto mais elevados os atributos, como área superficial específica, capacidade de troca de cátions e carga superficial líquida. Existe uma forte correlação positiva entre o decréscimo do tamanho de grão e o aumento das concentrações de elementos-traço (Horowitz, 1991).

Por causa da desordem estrutural, matéria orgânica, óxidos, hidróxidos e alofanos possuem um grande número de valências terminais não satisfeitas e alta capacidade de adsorção devido à presença de sítios superficiais específicos para a adsorção de elementos-traço, incluindo cátions e elementos de transição (McBride, 1994).

1.3.2.1. Desenvolvimento de cargas em partículas coloidais

A maioria das propriedades responsáveis pela interação entre sólidos e espécies dissolvidas está, direta ou indiretamente, ligada ao balanço de cargas elétricas na superfície das partículas (Fontes et al., 2001). As moléculas de água em contato com a superfície de um cristal tendem a orientar a porção negativa do dipolo em relação ao íon positivo e a porção positiva em relação ao íon negativo. Isso provoca o enfraquecimento das forças entre os íons do cristal, de modo que os íons hidratados podem se libertar do cristal e passar para a solução, onde ficam em movimento aleatório, se comportando como moléculas independentes (Santos, 1975).

A origem das cargas elétricas das partículas em solução pode ser explicada por três causas principais: i) substituição isomórfica; ii) ionização; e iii) adsorção preferencial. As substituições isomórficas estão relacionadas à origem das cargas elétricas superficiais em argilominerais; a ionização origina-se a partir dos grupos funcionais de superfície (carboxilas, hidroxilas, etc.); e a adsorção preferencial é devida à quimiossorção (Arboleda Valencia, 1973).

O modelo físico utilizado para explicar o comportamento das partículas eletricamente carregadas em solução considera que as partículas coloidais são rodeadas por uma dupla camada elétrica que interage com uma fase aquosa. Helmholtz (1879) supôs que a superfície dos colóides negativos atrairia tantos íons positivos quantos fossem necessários para neutralizar sua carga, formando uma camada aderida, onde se estabeleceria um potencial elétrico.

A existência de uma camada difusa foi proposta por Gouy (1910) e Chapman (1913), quando perceberam que a agitação térmica do líquido tende a separar os ‘contra-íons’ da superfície do colóide e formar uma camada difusa ao redor da partícula, onde o potencial cai lentamente e se prolonga até uma dada distância dentro do líquido. Entretanto, foi Stern que em 1924, demonstrou a coexistência das duas camadas, uma aderida à superfície da partícula e outra difusa ao redor do colóide, onde o potencial cai rapidamente na camada aderida e lentamente na camada difusa (Arboleda Valencia, 1973).

A estrutura da dupla camada iônica é propiciada por dois fenômenos: atração eletrostática e difusão. A atração eletrostática tende a arrastar os íons para a superfície trocadora e a difusão os repele para onde sua concentração é menor. A densidade de íons atraídos cresce na direção da superfície de troca. Ao mesmo tempo, os íons de carga idêntica são repelidos pela superfície de troca e as mesmas forças atuam sobre eles, porém, em sentido contrário. A distância da superfície onde as forças de atração e repulsão se igualam, e as concentrações dos cátions são iguais às dos ânions, é chamada de ‘espessura da camada difusa’ (Oliveira, 1979).

Num conceito mais moderno, os íons adsorvidos estão dispostos em duas camadas: uma onde os íons estão rigidamente ligados à superfície do argilomineral (camada de Stern) e outra camada difusa que começa a certa distância, com a diminuição do potencial dada por uma distribuição de Poisson (Sparks, 1995).

A diferença de potencial entre a camada que se move com a partícula (e que é parte integral dela) e a solução na camada difusa, é a carga superficial variável do colóide, também chamada de potencial zeta. Este potencial se situa no plano de cisalha, sendo o único que se pode medir com certa precisão, já que não se pode separar o colóide dos contra-íons que o rodeiam (Horowitz, 1991). A seguir, serão brevemente definidos dois tipos de cargas elétricas superficiais: *permanentes e dependentes de pH*.

Cargas permanentes

Cargas permanentes são originadas nos argilominerais quando da sua formação, por substituições isomórficas (= que não alteram a estrutura básica do mineral), e se manifestam em qualquer pH. A carga permanente ocorre devido às substituições de íons em sua estrutura por íons de menor valência e tamanho iônico ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ e $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$), o que leva a um *déficit* de carga positiva na estrutura cristalina e à manifestação de carga negativa na superfície do colóide. Essas substituições se originam ainda na diferenciação magmática dos minerais primários, durante a formação nos secundários ou por herança dos minerais primários (Gast, 1977).

Os minerais que apresentam carga permanente mais expressiva são os argilominerais expansíveis (2:1), especialmente as esmectitas e vermiculitas, que possuem elevada capacidade de troca de cátions (CTC). Os argilominerais não expansíveis apresentam carga permanente mais reduzida, entre eles, o mais abundante é a caulinita, que é o argilomineral mais frequentemente encontrado na natureza. Dentre os minerais primários, destaca-se a mica, que pode se tornar importante quando atinge tamanho pequeno suficiente para compor a fração argila dos solos (= que corresponde à fração $\leq 2\mu\text{m}$) (Deer *et. al.*, 1966).

Cargas dependentes de pH

A matéria orgânica e alguns minerais possuem grupos funcionais de superfície que lhes conferem a possibilidade de apresentar cargas positivas ou negativas, conforme o pH do meio. Os grupos funcionais de superfície são unidades moleculares superficiais dos sólidos presentes na

solução, responsáveis pelas cargas elétricas dependentes de pH. Devido à insuficiência de elétrons em sua composição, eles atuam como *Ácidos de Lewis*, que possuem a capacidade de perder ou receber íons H^+ (dissociação ou protonação), conforme o pH do meio (Sposito, 1989).

Os minerais mais importantes apresentando essa característica são aluminossilicatos não cristalinos (alofanos), óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e as arestas quebradas dos argilominerais. Todos estes minerais apresentam um tipo específico de sítio de adsorção: uma valência terminal não satisfeita (OH ou H_2O), que se liga a um íon metálico (McBride, 1994). Nestes minerais, os grupamentos hidroxila podem estar ligados a um, dois ou até três metais na estrutura do mineral, implicando em energias crescentes nas associações de hidroxilas de coordenação simples, dupla e tripla, respectivamente.

O mais reativo e abundante grupo funcional inorgânico é a hidroxila (OH), exposta nas superfícies externas dos argilominerais, óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe, Al e Mn (Figura 7).

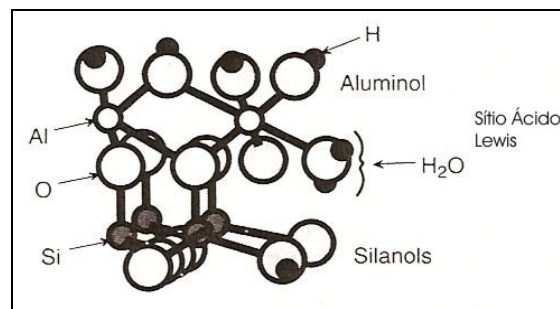


Figura 7: Grupos funcionais hidroxil e sítio ácido de Lewis em caulinita.

(Fonte: modificado de Sposito, 1989).

Uma característica essencial à formação e desenvolvimento de carga nos colóides de carga variável é a possibilidade de hidroxilação da sua superfície. Na presença de água, íons como Si, Al e Fe localizados na superfície de minerais, como caulinita, hematita, goethita e gibbsita, completam sua camada de coordenação com íons hidroxila tornando toda a superfície hidroxilada (Stumm, 1992). Nessa camada hidroxilada, são criadas as cargas positivas ou negativas, por protonação ou desprotonação do grupo hidroxila, na dependência do pH.

Na MO, o principal grupo funcional é o carboxil ($-COOH$), que devido à sua capacidade de dissociação ou protonação, pode representar uma fonte de H^+ para o meio. Como a energia de ligação do íon H^+ com a MO é muito mais fraca do que com os grupos funcionais dos argilominerais e dos óxidos, a MO dissocia seus íons mais facilmente, criando cargas negativas a

partir do pH 3, o que confere a MO o papel de fonte de cargas elétricas principalmente negativas para o meio (Meurer *et al.*, 2004).

As superfícies de carga variável apresentam carga superficial líquida determinada pelos íons que estão adsorvidos em excesso. Caulinita, goethita, hematita e gibbsita são os principais minerais a apresentarem essa característica (Fontes *et al.*, 2001).

1.3.2.2. Ponto de carga zero e potencial zeta

Cada partícula num meio aquoso, quando exposta a um eletrólito ou detergente, possui uma carga elétrica superficial que origina uma dupla camada iônica, sendo as substâncias adsorvidas de sinal oposto, uma na superfície da partícula e outra difusa no solvente. A diferença de potencial entre essas duas camadas, denominada potencial eletrocinético (ou *potencial zeta*), é o fator que dá estabilidade aos colóides ‘liofóbicos’ (= cuja carga estabilizadora provém de eletrólitos).

O *ponto de cara zero* (PCZ) pode ser definido como o valor de pH no qual a carga líquida superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero, sendo determinado pelo valor de atividade dos íons determinantes de potencial na fase sólida (Parks & Bruyn, 1962). Neste ponto, o potencial elétrico superficial é nulo (Laverdière & Weaver, 1977), e a carga líquida total da fase sólida (σ_T) também é nula (Hendershot & Lavkulich, 1978).

A carga líquida total da fase sólida (σ_T) pode ser matematicamente expressa como:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{EI} + \sigma_{EE} \quad (18)$$

Onde: σ_0 - carga estrutural permanente; σ_H - carga líquida de prótons; σ_{EI} - carga complexada como esfera-interna; e σ_{EE} - carga complexada como esfera-externa.

A carga líquida de prótons (σ_H) é a diferença entre moles de prótons (q_H) e moles de hidroxilas (q_{OH}) complexados pelos grupos funcionais superficiais ($\sigma_H = q_H - q_{OH}$), onde os prótons na camada difusa não estão incluídos.

As partículas podem apresentar carga elétrica, mas o sedimento tende a ser eletricamente neutro. A carga líquida total (σ_T), quando não é zero, precisa ser balanceada através dos íons que se encontram na camada difusa e, essa carga superficial dissociada (σ_D), é o que balança a σ_T . O

balanço de cargas é alcançado quando o somatório da carga líquida total e dissociada resultam em zero ($\sigma_T + \sigma_D = 0$) (Sposito, 1989).

É importante notar que a soma de $\sigma_0 + \sigma_H$ corresponde à carga superficial intrínseca da fase sólida. A carga estrutural permanente (σ_0) é sempre negativa, enquanto que as demais cargas ($\sigma_H, \sigma_{EI}, \sigma_{EE}$) e a própria σ_T , podem ser positivas, negativas ou zero. A Tabela 4 resume as condições de definição de alguns pontos de cargas zero.

Tabela 4: Condição de definição de alguns pontos de carga zero

Símbolo	Nome	Condição de Definição
PCZ	Ponto de Carga Zero	$\sigma_p = 0$
PCLPZ	Ponto de Carga Líquida de Prótons Zero	$\sigma_H = 0$
PCLZ	Ponto de Carga Líquida Zero	$\sigma_{EI} + \sigma_{EE} + \sigma_D = 0$

(Fonte: Sposito, 1989)

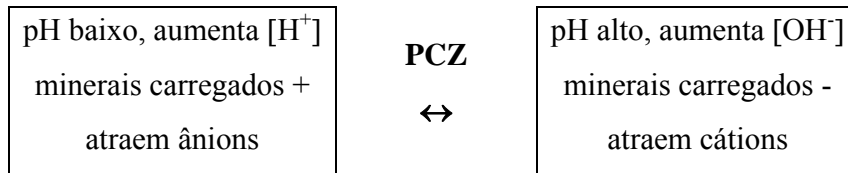
A condição do PCZ pode ser obtida experimentalmente, por um valor de pH no qual as partículas da suspensão não se movem num campo elétrico aplicado, ou quando ocorre a decantação. Este ponto aparece quando o valor da densidade de cargas dissociadas é zero, ou ponto isoelétrico ($\sigma_D = 0$).

O ponto isoelétrico (PIE) é o valor de pH no qual o somatório dos produtos das valências dos cátions por suas respectivas atividades na solução é igual ao somatório do mesmo produto para os ânions, e corresponde ao ponto de solubilidade mínima de um sólido em equilíbrio com a solução (Parks & Bruyn, 1962), sendo um importante atributo da química coloidal que pode ser confundido com o PCZ. Uehara & Gillman (1980) definiram o PIE como o pH no qual a carga líquida no plano que separa a dupla camada difusa da camada de Stern é zero, ou como o pH no qual o *potencial zeta* é zero (Singh & Uehara, 1998).

Para um eletrólito indiferente, na ausência de adsorção específica na camada de Stern, o PIE é o mesmo que o PCZ para um sistema de cargas variáveis puro. A variação dos valores de PCZ dos minerais parece depender essencialmente da natureza acídica dos diversos grupamentos OH^- que aparecem em suas superfícies, por isso, se recorre às constantes de dissociação ácida (K_a) para descrever as reações de protonação e desprotonação das superfícies minerais e explicar a variação do PCZ dos diferentes minerais (Fontes *et al.*, 2001).

Maior importância deve ser dada ao conceito de PCZ quando existe a predominância de cargas variáveis (Fontes *et al.*, 2001). Quando o pH está abaixo do PCZ das partículas, os

minerais ficam carregados positivamente, atraindo ânions. Ao contrário, com o pH acima do PCZ das partículas, os minerais ficam carregados negativamente, atraindo cátions, conforme o esquema:



Nas regiões tropicais e subtropicais, em virtude dos solos predominantemente ácidos, diversos estudos apontam à adsorção de fosfato em óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al como grande responsável pela limitação da produtividade primária agrícola, devido à deficiência de fósforo disponível (Sposito, 1989; McBride, 1994; Novais & Smith, 1999). Uma das razões está relacionada ao ponto de carga zero (PCZ) da maioria dos óxidos ser alto (Tabela 5). Conforme comentado anteriormente, nos solos ácidos as superfícies destes minerais estão carregadas positivamente, atraindo ânions como o fosfato, o que limita a sua disponibilidade.

Entre o Fe e o Mn, a afinidade do P é maior com o Fe devido ao ponto de carga zero mais alto dos óxidos férricos (PCZ = 6-8), que atraem P numa ampla faixa de pH em solos e ambientes aquáticos, enquanto que os óxidos de δ -MnO₂ (PCZ = 2-3) dificilmente aceitam outros ligantes que não a OH⁻ na coordenação do Mn⁴⁺ (Stumm & Morgan, 1970).

Tabela 5: Valores de ponto de carga zero (PCZ) de alguns minerais

Material	PCZ	Material	PCZ
Goethita (α -FeOOH)	7.8	α -Al ₂ O ₃	9.1
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	6.7	α -Al(OH) ₃	5.0
Fe(OH) ₃ amorfo	8.5	γ -AlOOH	8.2
Fe ₃ O ₄	6.5	Caulinita	4.6
δ -MnO ₂	2.8	Montmorilonita	2.5
β -MnO ₂	7.2	Gibbsita	7.8 – 9.5

(Fonte: Sparks, 1995; Meurer *et al.*, 2004).

A proporção de cargas elétricas negativas e positivas na fase sólida está condicionada ao pH do meio, referente ao PCZ dos constituintes minerais e orgânicos presentes. Nos sedimentos

orgânicos dos ambientes aquáticos lênticos, a matéria orgânica tende a manter o pH em torno da neutralidade, mais próximo ao PCZ dos óxidos, diminuindo o potencial de atração de ânions de algumas dessas superfícies.

1.3.2.3. Fases minerais e grupos funcionais onde o P pode ser retido

Os grupos funcionais superficiais presentes nos sedimentos assumem grande importância nos processos de sorção de fosfato. Existe uma grande variedade de grupos funcionais nos sedimentos aquáticos, entre os quais inorgânicos (superfície siloxana e grupos hidroxil) e orgânicos (carboxil, carbonil, fenólicos, etc.).

Os grupos funcionais que assumem maior importância em função da sua abundância são hidroxil (OH) e carboxil (COO), presentes na superfície dos óxidos e da matéria orgânica, capazes de atrair ânions como o fosfato por meio de troca de ligantes ou pontes de cátions, respectivamente (McBride, 2000; Sposito, 2008), como se verá adiante. E muitos estudos têm sido conduzidos no sentido de reconhecer a mineralogia e as propriedades superficiais dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, entretanto, a caulinita também possui reconhecida capacidade de adsorção de fosfato (Fontes *et al.*, 2001).

Argilominerais

Os argilominerais constituem um grupo de minerais composto essencialmente de silicatos de alumínio hidratados, caracterizados não somente pelas diminutas dimensões, mas por apresentarem uma estrutura básica comum, que lhes confere características e propriedades peculiares. A estrutura cristalina básica (1:1) é formada pelo empilhamento regular de camadas de tetraedros de SiO₄ (camada siloxana) e octaedros de Al₂(OH)₆ (camada gibbsítica) (Figura 8), unidas por ligações eletrostáticas (pontes de hidrogênio), com distância basal fixa entre as bases das camadas.

A superfície externa dos argilominerais, em particular as superfícies paralelas aos planos basais dos cristais, é constituída por moléculas orientadas de água, cuja espessura e estabilidade dependem da estrutura cristalina do argilomineral, da natureza dos cátions e ânions adsorvidos e da presença de matéria orgânica. A forma rígida com que os cátions e ânions ficam retidos nas superfícies externas das partículas argilominerais permite que eles entrem em reação química com compostos orgânicos, dando origem a grupos funcionais específicos, que determinam

propriedades importantes para o ambiente aquático, tais como viscosidade, tixotropia (transformação sol-gel) e poder ligante.

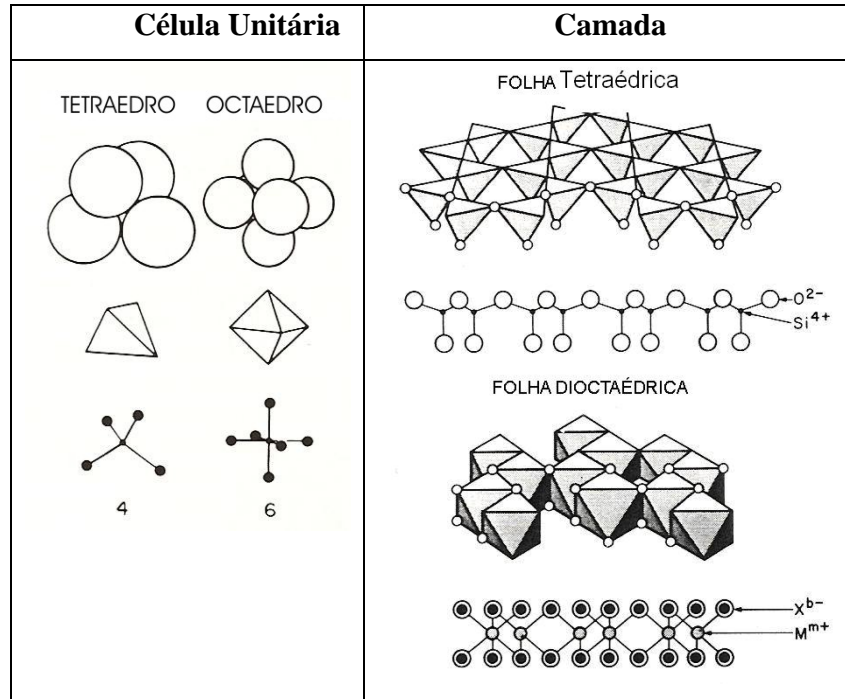


Figura 8: Estrutura das células unitárias e das camadas de tetraedros e octaedros.

(Fonte: modificado de Sposito, 1989).

A caulinita é um argilomineral muito comum nos ambientes aquáticos e, apesar da baixa CTC comparada a outros argilominerais, sua capacidade de troca aniônica (CTA) é relevante e pode ser atribuída à presença de cargas positivas nas faces laterais (arestas), onde ânions podem ser adsorvidos. Daí vem a grande importância da caulinita para a fixação de fosfatos (Deer *et. al.*, 1966).

A caulinita possui a fórmula química básica $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, e estrutural 1:1, formada por duas faces maiores com cargas negativas, a superior recoberta por oxigênios (tetraedros de Si) e a inferior, por hidroxilas (octaedros de Al). Sua ocorrência mais comum é como agregados lamelares. Não é expansiva e praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, a qual é praticamente neutra. Entretanto, há quantidades pequenas de vários íons que podem entrar em substituição nas faces, resultando em reduzida *carga permanente negativa* na superfície basal SiO_4^{4-} (Santos, 1975). Os sítios representados pelas arestas das lâminas de caulinita, mais especificamente a superfície lateral $AlOH$ das lâminas octaedrais, são

ocupados por grupos funcionais hidroxila (OH), que devido à adsorção ou dissociação de íons H^+ , são capazes de apresentar cargas positivas ou negativas, dependentes de pH (Fontes *et al.*, 2001). White & Zelasny (1986) destacam a importância das faces laterais como locais de carga variável.

A maioria dos autores admite que a fixação de ânions como fosfato em caulinita acontece apenas nas arestas quebradas (Russel *et al.*, 1974; Parfitt *et al.*, 1975; Fontes 1996), mas alguns admitem que também possa acontecer nas faces (Hsu, 1989). A principal razão para a suspeita é que apenas as bordas não seriam suficientes para explicar a adsorção em torno de 40 meq.L^{-1} , que se faz ainda maior em caulinitas e gibbsitas no ambiente natural. Usualmente, as arestas contribuem com $< 20\%$ da área superficial dos cristais e então, desconsiderando o pH, a carga negativa na face plana é muito maior que a carga positiva da aresta. Entretanto, Singh & Gilkes (1992) mostraram que as caulinitas pobremente cristalizadas apresentam propriedades como maior superfície específica, quando comparadas à caulinita padrão, o que pode favorecer o aumento da adsorção.

Como a carga variável é dependente do pH da solução e das reações de complexação, as propriedades elétricas superficiais podem ser úteis na previsão das interações com solutos. O grau de ionização da molécula é determinado pela constante de dissociação termodinâmica e pela força iônica da solução, esta se tornando mais importante quando a solução é concentrada. Portanto, são três as superfícies principais que podem ser identificadas na caulinita: a superfície gibbsítica (onde $pK \approx 4.0$), a superfície siloxana e a aresta do cristal, com a combinação de sítios SiOH e AlOH e $pK = 6.3$ (Tabela 6).

Tabela 6: Reações de ionização superficial da caulinita e gibbsita e as constantes de dissociação ácida citadas na literatura

Reação	Superfície mineral	pK_a
$AlOH_2^+ = AlOH + H^+$	Caulinita - Gibbsita basal	4.04
$MOH_2^+ = MOH + H^+$	Caulinita - SiOH/AlOH arestas	6.31
$AlOH_2^+ = AlOH + H^+$	Gibbsita arestas	10.00

(Fonte: modificado de House, 1998).

A importância dessas características está relacionada ao pK_a de dissociação dessas superfícies, que por ser distinta, resulta em diferentes condições para adsorção ou dessorção. Nas

caulinitas, a adsorção pode ocorrer principalmente na superfície lateral AlOH das lâminas octaédricas (arestas), onde o pK_a de dissociação mais elevado (6.31) permite a sorção de íons hidrogênio a estas superfícies e que elas atraiam ânions em condições ácidas até quase neutras de pH.

Óxidos, Hidróxidos e Oxihidróxidos

Óxidos de alumínio, ferro e manganês são muito importantes para a química aquática, pois mesmo não sendo encontrados em grandes quantidades, eles apresentam efeitos em muitos processos por causa da sua alta área superficial específica e reatividade. O termo geral 'óxidos' se refere aos óxidos, hidróxidos e óxidos hidratados (onde água não-estequiométrica está presente na estrutura), podendo existir como cristais criptocristalinos (diminutos), amorfos, *coatings* ou como gel (Sparks, 1995).

A gibbsita ($Al(OH)_3$) é um óxido não silicatado de alumínio, comum em solos tropicais e cuja contribuição para a adsorção de fosfato pode ser significativa. É formado pelo empilhamento de uma unidade básica constituída por dois planos de hidroxila e empacotamento denso com o íon Al^{3+} , que aparece em 2/3 dos espaços octaédricos, distribuídos em anéis hexagonais. Estruturalmente, cada Al compartilha seis hidroxilas com outros três átomos de Al, fazendo com que cada hidroxila seja dividida por dois átomos de Al (Hsu, 1989). Existe forte ligação Al-OH-Al dentro da lâmina dioctaédrica e relativamente fraca ligação de pontes hidrogeniônicas entre as lâminas. White & Zelazny (1986) relatam que a face (001) não é carregada e as outras possuem estrutura na qual um a cada dois átomos de alumínio superficiais apresentam dois grupamentos hidroxila de coordenação simples, responsáveis pela complexação. O modelo estrutural proposto para a gibbsita permite supor que os íons Al^{3+} , localizados nas bordas, manifestarão sempre uma carga positiva de superfície (Goldberg *et al.*, 1995).

Com o pK_a de dissociação da gibbsita se situa num valor de pH 10.0 (Tabela 5), a sorção de H^+ a estas superfícies permite que elas atraiam ânions em quase todo o intervalo de condições de pH normalmente verificado em águas naturais e, com isso, apresentem condições para atrair fosfatos em um amplo intervalo de pH (House, 1998).

Cristais de gibbsita encontrados em solos brasileiros apresentaram morfologia subarredondada (Mesquita-Filho & Torrent, 1993) ou prismática (Netto, 1996), situação em que as bordas terão muito maior influência nas reações de superfície e desenvolvimento de carga, pela maior presença de hidroxilas de coordenação simples (Fontes *et al.*, 2001).

Dentre os óxidos, os minerais mal cristalizados como ferrihidrita, alofanos e imogolita adsorvem muito mais devido à sua grande área superficial específica e maior número de grupos funcionais de superfície (McBride, 2000).

A goethita (FeOOH) é um oxihidróxido dos mais encontrados em solos de clima tropical, em quase todos os tipos de solos, sendo notado onde ocorre pela coloração amarela. Sua estrutura consiste de átomos de oxigênio e hidroxila em empacotamento hexagonal compacto ao longo do eixo x, com íons Fe^{3+} ocupando 2/3 dos sítios octaédricos e arranjados em correntes duplas dentro da mesma camada, separadas por duas fileiras de sítios octaédricos vazios (Fontes *et al.*, 2001). Em sua estrutura, existem três tipos de grupos OH^- de superfície, de coordenação com um, dois ou três átomos de ferro, distinguidos pela coordenação dos grupos OH^- , em três tipos: i) simples, o íon oxigênio é coordenado por um Fe^{3+} ; ii) dupla, o grupo hidroxila é formado da mesma maneira, exceto que é coordenado a dois íons Fe^{3+} ; iii) tripla, o grupo hidroxila é o mesmo da estrutura interna do mineral, coordenado por três íons Fe^{3+} , mas é exposto na superfície. Estes três tipos de grupos OH^- , exibem diferentes reatividades e somente o tipo i é capaz de protonar e dissociar prótons para complexar cátions (Sposito, 1989).

A hematita (Fe_2O_3) é um óxido de ferro, formado por um empacotamento denso hexagonal, onde os íons Fe^{3+} ocupam 2/3 dos sítios octaédricos, onde cada átomo de Fe é rodeado por seis átomos de O e cada O compartilhado por quatro íons Fe^{3+} . Sua morfologia hexagonal dificilmente se manifesta em solos, onde é mais comum a ocorrência de cristais laminares ou isodimensionais (Fontes *et al.*, 2001). White & Zelazny (1986) relatam que a face exposta mais importante é a (001), que apresenta apenas hidroxilas de coordenação dupla e que seria uma face relativamente inerte, e que apenas outras faces menos importantes teriam a possibilidade de sítios ativos para reações de superfície. Segundo Sposito (1989), em solos sob condições de 100% de umidade, a hidratação favorece a transformação da hematita em ferridrita ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

1.3.2.4. Mecanismos de associação entre P e o sedimento aquático

A acumulação de fosfato na interface de uma fase sólida, definida como adsorção, é uma das formas da qual o fosfato pode ser imobilizado na fase sólida, mas não a única. A adsorção é definida como a acumulação líquida de matéria na interface entre uma fase sólida e uma fase aquosa ou gasosa. A matéria que se acumula na interface em um arranjo bi-dimensional é chamada *adsorvato*, a superfície sólida que o acumula é o *adsorvente*, e a molécula ou íon da solução e que pode ser adsorvida é chamada de *adsortivo* (Sparks, 1995).

Em soluções aquosas, a adsorção difere da precipitação por não incluir o desenvolvimento de uma estrutura molecular tridimensional, tal como acontece com o crescimento em uma superfície, ou precipitação superficial (Sposito, 1989).

Na prática, é difícil distinguir quando termina a adsorção e começa a precipitação, se é que ambos não ocorrem simultaneamente, motivo pelo qual, muitas vezes se utiliza do termo mais genérico sorção para a interação entre espécies sólidas e dissolvidas.

O termo sorção é genericamente empregado para se referir aos diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas pela fase sólida. Quando o termo *sorção* é usado, então o material que se acumula na superfície, a superfície sólida e a molécula ou íon da solução que pode ser sorvido são referidos como *sorbato*, *sorvente* e *sortivo*, respectivamente (Sparks, 1995). Seja qual for o termo utilizado, o interesse nesse tipo de associação recai sobre as reações envolvendo fosfato e os grupos funcionais superficiais (Sparks, 1999).

Forças físicas e químicas podem estar envolvidas na adsorção de solutos em solução (Sparks, 1999), o que conduz à primeira classificação: física (fisissorção ou *physisorption*), ou química (quimissorção ou *chemisorption*), ainda que a divisão entre elas nem sempre seja nítida (Levine, 1988).

Na fisissorção, as moléculas são aderidas à superfície sólida por ligações do tipo Van der Waals, que são forças moleculares relativamente fracas e não-específicas (Levine, 1988). Os íons se relacionam com a fase sólida na forma de complexos eletrostáticos do tipo *esfera-externa*, que são responsáveis pela Capacidade de Troca de Íons (CTI) com a solução (Sparks, 1995). A CTI deve ser entendida como a soma das Capacidades de Troca de Cátions (CTC) e de Ânions (CTA), que o sedimento pode ter, resultando numa capacidade de reter íons de forma disponível ao *uptake* biológico (Sparks, 1999).

Na quimissorção, por sua vez, as reações são altamente específicas, envolvem mecanismos como troca de ligantes, ligações covalentes e pontes de hidrogênio; resultando em interações do tipo complexo de *esfera-interna* (Sparks, 1995). Neste caso, a mudança de entalpia ou calor de reação é usualmente muito maior do que na fisissorção (Levine, 1988).

Os principais processos pelos quais os ânions são adsorvidos às partículas de solo são: complexação superficial e difusão. A complexação superficial pode ser de esfera-externa ou interna, na medida em que envolve a interposição de uma molécula de água ou não, respectivamente, entre a superfície sólida e o íon em solução (Figura 9) (Meurer *et al.*, 2004).

O *complexo de esfera externa* é formado quando acontece apenas uma atração eletrostática entre os íons e a superfície de carga oposta. Os cátions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

Al^{3+}) e ânions (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-) que mantêm sua água de hidratação ao serem adsorvidos são exemplos típicos de íons que formam complexos de esfera-externa, também denominados íons trocáveis, porque podem ser deslocados dos sítios de adsorção por outros cátions e ânions presentes na solução.

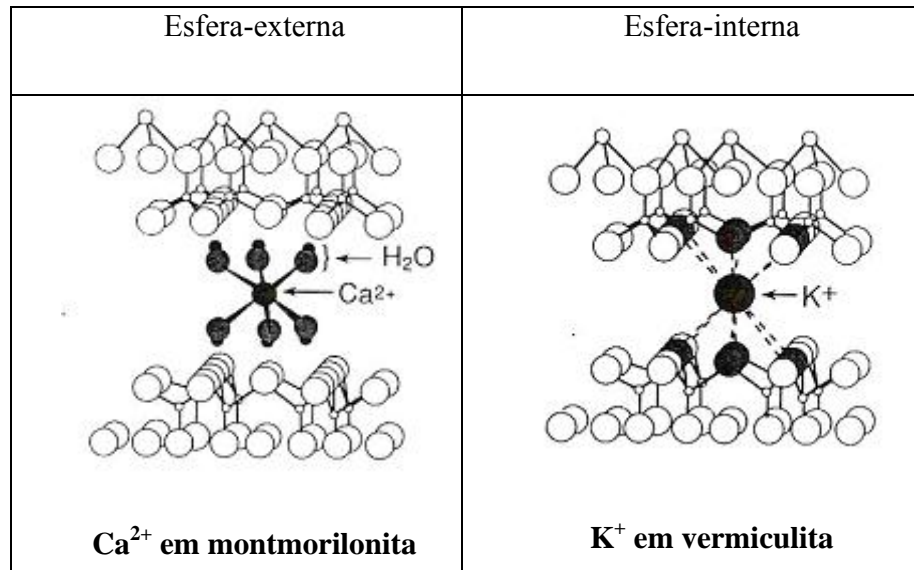


Figura 9: Representação esquemática dos complexos superficiais de esfera-externa e esfera-interna em argilominerais. (Fonte: modificado de Sparks, 1995).

Por outro lado, um *complexo de esfera-interna* se forma quando o íon se liga diretamente ao grupo funcional de superfície. O complexo de esfera-interna envolve coordenação e quase sempre o mecanismo desta coordenação é a troca de ligantes com o hidroxil (McBride, 1994). Quanto maior o número de ligações para um mesmo íon ou molécula, menor será a distância entre os núcleos e maior será a energia da interação. Este tipo de adsorção, conhecida como quimiossorção ou adsorção específica, se distingue dos complexos formados com os íons trocáveis por 4 características: i) liberação de pelo menos 2 OH^- em solução para cada ânion adsorvido; ii) alto grau de especificidade; iii) tendência de irreversibilidade (dessorção muito mais lenta que a adsorção); e iv) mudança na carga superficial para um valor mais negativo.

Enquanto a adsorção descreve reações químicas atuais, usualmente instantâneas, o processo de difusão é proposto para explicar as reações mais lentas, baseando-se na tendência de espalhamento do material no meio sempre que houver variação de concentração e um período de tempo suficientemente longo (Sparks, 1999). Neste caso, o fluxo de íons na interface água-

sedimento poderia ser estimado utilizando-se os preceitos da difusão molecular, matematicamente representada pela Lei de Fick (Berner, 1980), como será visto adiante.

Ânions podem ser adsorvidos em superfícies de partículas minerais positivamente carregadas em processos envolvendo forças eletrostáticas ou químicas. A tendência para formar complexos de esfera-interna é tanto maior quanto menor for a carga compartilhada do íon central com o oxigênio, que é pequena para o íon fosfato ($B(OH)_4^- < SiO_4^{4-} = OH^- < PO_4^{3-} \lll SO_4^{2-}$) (McBride, 2000). Por isso, a interação do fosfato é química, na forma de complexos de esfera-interna (Sparks, 1999; Sposito, 2008). Essa ligação pode acontecer por meio de troca de ligantes com OH^- ou H_2O e, quando ocorre de forma bidentada, o P se liga simultaneamente a 2 grupos FeOH do cristal. Neste caso, há alta especificidade entre o grupo funcional de superfície e o ânion e tendência à irreversibilidade (McBride, *op cit.*). Esta reação é favorecida em condições de pH baixo, como ocorre em soluções de solo, e ocorre preferencialmente com as hidroxilas monocoordenadas ao Fe e Al na superfície dos óxidos, com as arestas dos argilominerais e nos aluminossilicatos amorfos (Meurer et al., 2004).

Ânions particularmente ativos na quimiossorção, como o fosfato, podem suprimir ou realçar a adsorção de cátions em superfícies de carga variável, sugerindo que o processo de adsorção de ânions e cátions não seja necessariamente competitivo, podendo ser até maior em combinação do que em separado. Geralmente, um excesso de ânions suprime a adsorção de cátions, enquanto que a paridade molar favorece a adsorção de complexos ternários (McBride, *op cit.*).

Na formação de complexos ternários, o metal se liga à superfície do ânion, ou então o ânion forma uma ponte entre o íon metálico e a superfície. Ânions que formam complexos solúveis com cátions metálicos competem com o cátion pelo sítio de adsorção, diminuindo a adsorção do metal. Como exemplo, concentrações de ferro superiores às de fosfato em solução favorecem a precipitação de $FePO_4(s)$. Em condições neutras a alcalinas de pH, o precipitado provavelmente será um composto férrico metaestável contendo ambos PO_4^{3-} e OH^- em variáveis proporções, na dependência do pH.

A adsorção de ânions usualmente aumenta com o pH e alcança um máximo próximo ao pK_1 para ânions conjugados de ácidos monopróticos, e esta quebra de declividade também é observada em valores de pK_1 de ânions conjugados de ácidos polipróticos (Sparks, 1995).

Hingston *et al.* (1972) mostraram a adsorção de diversos ânions sobre goethita (Figura 10) e a correlação entre a adsorção máxima (pH de inflexão) e valores de pK_1 dos ácidos conjugados (Figura 11). No caso do fosfato, o autor demonstrou que, na faixa de pH dos solos e águas

naturais, a adsorção de fosfato decresce com o aumento do pH e, mais acentuadamente, acima do pK_2 e pK_3 .

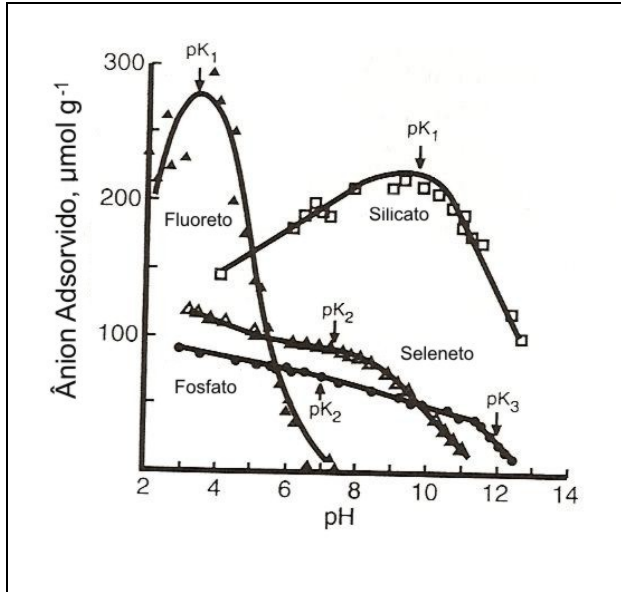


Figura 10: Adsorção de ânions em goethita. Modificado de Hingston *et al.* (1972).

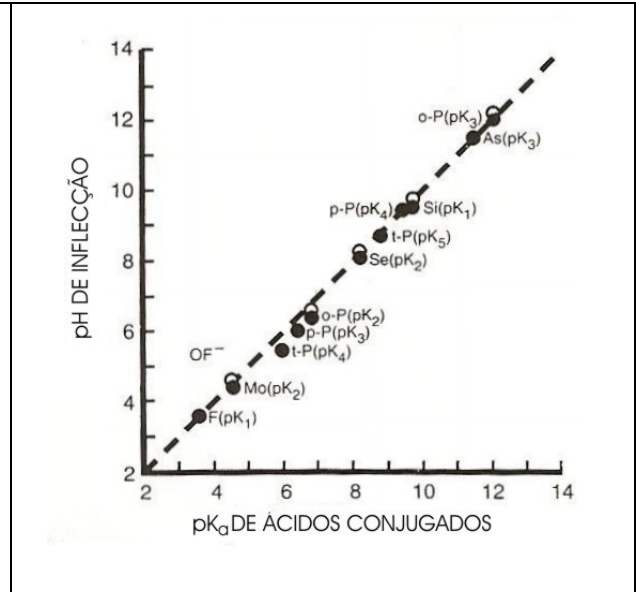


Figura 11: Relação entre pKa e pH na mudança de declividade das curvas de adsorção. Modificado de Hingston *et al.* (1972).

O efeito do pH sobre a adsorção de ânions é resultado de mudanças na carga líquida de prótons (σ_H) das partículas. Com aumento do pH, o decréscimo de σ_H produz repulsão do ânion adsorvido da partícula sólida, especialmente no caso de ânions que não protonam significativamente (ex. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Ânions que protonam, por outro lado, são adsorvidos como resultado da competição por H^+ entre o adsorvido e o adsorvente. São exemplos de ânions que protonam: borato, fosfato e carboxilato, adsorvidos principalmente na forma de complexos de esfera-interna. Uma das evidências desse tipo de associação é a persistência da adsorção de fosfato em $pH > PCLPZ$.

No caso da matéria orgânica, os grupos funcionais superficiais que assumem maior importância são carboxil (COO^-) e hidroxil (OH^-) em função de sua abundância e alta reatividade. A dissociação de prótons dos grupos funcionais carboxílicos ($COOH$) inicia em valores de pH iguais ou superiores a 3,0, aumentando com a elevação do pH (Meurer, *et al.*, 2004).

A Tabela 7 demonstra que existem diversos mecanismos de associação entre os grupos funcionais orgânicos e os minerais, incluindo: troca de cátions, protonação, troca de ânions,

pontes de água, pontes de cátion, troca de ligantes, ligações de hidrogênio e interações de Van der Walls (Sposito, 1989). Os mecanismos mais importantes para a sorção de fosfato à MO são: i) pontes de cátions, onde cátions polivalentes como Al^{3+} , Fe^{3+} e Ca^{2+} adsorvidos na MO reteriam o íon fosfato (Dick *et al.*, 2009); e ii) troca de ligantes, onde o ânion fosfato substitui OH^- ou H_2O dos grupos funcionais de superfície (McBride, 2000).

Tabela 7: Mecanismos de associação entre grupos funcionais orgânicos e minerais.

Mecanismo	Grupo funcional orgânico envolvido
Troca de cátions →	Amino, anel NH, N heterocíclico (anel aromático)
Protonação →	Amino, N heterocíclico, carbonil, carboxil
Troca de ânions →	Carboxil
Pontes de água →	Amino, carbonil, carboxil, OH alcóolico
Pontes de cátion →	Carboxil, aminas, carbonil, OH alcóolico
Troca de ligantes →	Carboxil
Ligação de hidrogênio →	Amino, carbonil, carboxil, OH fenólico
Interações de Van der Walls →	Unidades orgânicas descarregadas

(Fonte: Sposito, 1989).

Teoricamente, a MO pode tanto aumentar quanto diminuir a sorção de P, embora os resultados obtidos em solos sob plantio direto indiquem o predomínio do primeiro efeito (Dick *et al.*, 2009). Gächter & Mares (1985) demonstraram que a MOP agiu como suporte, e não como fonte de P, durante a sedimentação no hipolímnio anaeróbico do Lago Lucerne (Suíça). Eles argumentam que quando a MOP é depositada em ambiente aeróbico, ela continua acumulando P.

Entretanto, as cargas negativas da MO também podem competir com fosfato pelos sítios de sorção (Novais & Smyth, 1999), inibindo a sorção ou estimulando a sorção de fosfato em formas mais lábeis e, muitas vezes, mais solúvel (Guppy *et al.*, 2005). Uma das razões seria a associação entre as cargas positivas dos óxidos, hidróxidos e argilominerais com a MO, diminuindo a adsorção de P e o valor de pH onde ocorre o PCZ (Meurer *et al.*, 2004). A adsorção de MO à superfície mineral promove uma diminuição linear no valor do PCZ para solos de natureza oxidada e quadrática para solos de natureza caulínica (Siqueira *et al.*, 1990).

Como comentado anteriormente para as superfícies minerais, também na MO a troca de ligantes é favorecida em pH ácido, onde os grupos OH^- aceitam prótons e a H_2O é um ligante

mais fácil de ser substituído das ligações com metais do que a hidroxila, o que favorece a troca de ligantes como forma de quimiossorção.

Como o hipolímnio dos reservatórios normalmente é reduzido, há consumo de íons H^+ e os grupos funcionais da MO se dissociam (liberam parte da acidez potencial) para que o pH não se modifique sensivelmente, resultando próximo à neutralidade. Nestas condições, a MO apresenta cargas predominantemente negativas, atraindo cargas positivas como as arestas dos argilominerais e os óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

O mecanismo de pontes de cátions poderia ser favorecido em condições reduzidas e mais próximas à neutralidade, porque se estabelece com a participação de carboxilas desprotonadas, que reteriam o ânion (Dick, *et al.*, 2009). Nestas condições, diminuem as cargas positivas das superfícies dos óxidos de ferro, uma vez que o pH do meio se aproxima do PCZ desses óxidos (Sparks, 1995). Este mecanismo não seria relevante para a superfície de carga negativa dos óxidos de ferro, porque o grupo FeOH não realiza interações via ponte de cátions na mesma intensidade que as carboxilas (Sposito, 2008).

A formação de complexos (superficiais ou específicos) pode deslocar o PCZ na mesma direção da mudança de carga líquida originada pelos complexos superficiais (Sposito, 1989). Por exemplo, um aporte excessivo de fosfato em águas naturais contribui para o aumento da σ_{EI} (neste caso negativa) e, com isso haveria tendência de diminuição do PCZ e o aumento de cargas negativas no meio, que poderiam provocar a repulsão do fosfato.

Dobbss *et al.* (2008) estudaram a contribuição das SHS para as propriedades eletroquímicas do horizonte superficial em Latossolos brasileiros, onde perceberam que a retirada de pequenas quantidades de MO (por fracionamento com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) promoveu modificações muito mais acentuadas do que a adição de grandes quantidades de MO. Essas modificações no solo incluíram: redução da CTC, elevação da capacidade da dupla camada elétrica, inversão do potencial elétrico superficial e a redução do poder tampão das cargas do solo. Os autores sugerem que a oxidação acentuada tenha liberado formas ativas de Al^{3+} e causado a reversão da carga elétrica das superfícies sólidas.

1.3.3. Dinâmica do fosfato na interface água-sedimento

Sedimentos de lagos e reservatórios com diferentes composições químicas e diferentes níveis tróficos mostram grandes variações sazonais em seus fluxos de fósforo. Isto é explicado não somente pela condição redox da interface água-sedimento, mas por processos físicos,

químicos e biológicos na *camada limite*, que são responsáveis pela dinâmica de transporte do fósforo (Stumm, 1985).

A *camada limite* situa-se na interface água-sedimento dos ambientes aquáticos lênticos e se caracteriza por ser uma camada de espessura variável de minerais oxidados sobreposta a uma espessa camada de sedimentos reduzidos. A condição redutora é imposta pela utilização do oxigênio dissolvido para decomposição da matéria orgânica. A ‘camada limite’ refere-se ao local de mudança do potencial de oxirredução, em função da presença ou ausência de oxigênio dissolvido, podendo se localizar entre os primeiros centímetros da camada sedimentar e a água imediatamente sobrejacente do hipolímnio (Stumm, *op cit.*).

A mobilidade e biodisponibilidade das diferentes formas de fósforo em lagos são influenciadas pela biogeoquímica do sistema água-sedimento. Nos ecossistemas aquáticos lênticos, a camada sedimentar é vista como um sistema biologicamente estratificado com três compartimentos principais, as zonas: anaeróbica, aeróbica e uma interface entre as duas. Na zona aeróbica, a decomposição microbiológica da matéria orgânica particulada utiliza O_2 e NO_3^- como aceptores de elétrons, o fósforo é capturado pela fase sólida e a bioturbação, quando ocorre, aumenta o fluxo de espécies dissolvidas no hipolímnio (Baccini, 1985).

O fluxo de fósforo provém da zona anaeróbica, onde não há bioturbação. Na interface entre as duas zonas, uma barreira química é formada por óxidos de ferro recém adsorvidos aos sedimentos. Com o aumento da razão Fe/P, a capacidade de adsorção de P é incrementada. Por outro lado, se o sedimento não dispõe de um reservatório de Fe, haverá liberação de P no hipolímnio incrementado pela ausência do mecanismo de adsorção em óxidos e hidróxidos de Fe. A capacidade da barreira para retenção ou transporte de P pode ser estimada através da razão Fe/P na água intersticial da zona reduzida. (Baccini, *op cit.*).

Controles Físicos

A bioturbação e a ressuspensão de sedimentos podem aumentar o fluxo de espécies dissolvidas por difusão, provocando transformações químicas que alteram a qualidade da água (Hasholt, 1991; Förstner *et al.*, 1992; Garbrecht & Sharpley, 1992).

A camada superficial dos sedimentos de fundo em lagos constitui um subsistema biológico, cuja espessura da zona oxidada é importante para que os efeitos da bioturbação sejam mais pronunciados (Baccini, 1985). A bioturbação aumenta as trocas entre a água intersticial e a água sobrejacente, rompendo a barreira desenvolvida na superfície dos sedimentos. Em alguns

estudos, à bioturbação é atribuído o aumento da liberação de P, devido às trocas com águas anaeróbicas (Boström, *et al.*, 1988). A ressuspensão, por outro lado, pode ter efeitos opostos, dependendo das características do sedimento e condições do meio. Partículas com alta capacidade de ligação com P podem causar sua sedimentação e o contrário (liberação) ocorre a partir de sedimentos saturados em P (Boström, *op cit.*).

Os gradientes de concentração entre a água hipolimnética e a água intersticial induzem o fluxo difusivo no sentido da menor concentração (em geral na água sobrejacente), através da interface água-sedimento. Os preceitos da difusão molecular são representados pela Lei de Fick, que expressa o fluxo difusivo em função do gradiente de concentração, no sentido da menor concentração.

$$F_i = -D \times \nabla C \quad (19)$$

Onde: F_i – Fluxo difusivo; D - coeficiente de difusão molecular; ∇C - gradiente de concentração

É consenso que a migração de íons se dá em resposta não somente ao gradiente de concentração, mas também em virtude da presença de outros íons (Anderson & Graf, 1978). Berner (1980) argumenta que a aplicação da Lei de Fick em sedimentos requer modificações no que diz respeito aos efeitos elétricos, mobilidade dos íons, temperatura e tortuosidade, esta última, resultante da presença de partículas sólidas, pode ser expressa como:

$$\theta = \frac{dl}{dx} \quad (20)$$

Onde: θ - tortuosidade; dl - comprimento do caminho sinuoso da difusão no intervalo dx , onde $l \geq x$ e $\theta \geq 1$

O coeficiente de difusão para sedimentos aquáticos, em termos de tortuosidade, pode ser expresso como:

$$D_s = \frac{D}{\theta^2} \quad (21)$$

Onde: D_s – coeficiente de difusão do sedimento em termos de área por unidade de tempo

A dificuldade de calcular tortuosidade em sedimentos resulta que esta é normalmente determinada indiretamente. Berner (1980) expõe duas maneiras de estimar a tortuosidade: i) através do coeficiente de difusão na água do mar e no sedimento em contato com a mesma (Li & Gregory, 1974); e ii) através de medidas de resistividade no sedimento natural e na água.

McDuff & Ellis (1979) apresentam a relação usada para calcular a tortuosidade por esta técnica

$$\theta = \phi \cdot F_F \quad (22)$$

Onde: ϕ - porosidade; F_F (Fator de Formação) = R_S/R_0 ; R_S - resistividade elétrica do sedimento; e R_0 - resistividade elétrica da água.

Resultados de F_F e porosidade para uma grande variedade de sedimentos e rochas sedimentares são encontrados em Manheim & Waterman (1974), que apresentam a relação entre R_S/R_0 e porosidade:

$$F_F = \phi^{-n} \quad (23)$$

Onde: $-n$ - declividade quando se plota $\log F_F \times \log \phi$.

A difusão molecular pode ser considerada o principal mecanismo de transporte de P do sedimento para a água estagnada em hipolímnios anaeróbicos. Nos lagos estratificados, onde a água do hipolímnio permanece estagnada, o potencial redox pode controlar a difusão molecular do P e a longa duração compensa a baixa taxa de transporte (Boström, *et al.*, 1988). O fluxo difusivo normalmente é pequeno em relação à ressuspensão, mas é importante devido ao longo período de duração. Como exemplo, o fluxo de COD pode ilustrar a diferença entre os processos de difusão ($1,2 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), ressuspensão ($720 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) e aquele procedido das fontes externas ($20 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) (Gale & Reddy, 1994).

Baccini (1985) utiliza um parâmetro empírico para quantificar a influência física da bioturbação no processo de transporte, o fluxo difusivo do Mn, assumindo que o Mn passa pela barreira óxica sem ser significativamente oxidado e, portanto, sem precipitar. Esta condição é embasada em duas suposições: a) a oxidação abiótica do Mn^{2+} em $\text{pH} \leq 8$ é extremamente baixa; b) a oxidação biótica ocorre preferencialmente em concentrações de O_2 entre 1 e 2 mg L^{-1} , condição satisfeita imediatamente acima da barreira. Entretanto, a comparação dos coeficientes

de difusão do ortofosfato (D_{OP}) e do Mn (D_{Mn}), demonstram que o fluxo de oP não é controlado somente por difusão e bioturbação, porque se fosse, a relação D_{OP}/D_{Mn} seria aproximadamente um, o que nem sempre é verificado. Na maior parte do tempo, D_{OP} é muito menor que D_{Mn} , indicando a potencial função de suporte da barreira oxidada para o fósforo (Baccini, 1985). Isto demonstra a importância da barreira óxica, das razões Fe/P e C/P no perfil sedimentar e de considerar entre os processos de transporte de P, não apenas da difusão molecular, mas também os critérios de equilíbrio químico (Baccini, 1985).

Controles Químicos

A liberação e a adsorção de P são controladas por diferentes critérios de equilíbrio, que podem ser modificados em função dos fatores físicos anteriormente mencionados ou biológicos, entre os quais, a assimilação planctônica e bacteriana, que podem manter baixa a concentração de ortofosfato, favorecendo a dessorção do sedimento (Boström, *et al.*, 1988).

A solubilidade de minerais de P inorgânico é fortemente afetada pelas condições de oxirredução da interface água-sedimento, fazendo com que em condições oxidadas prevaleçam minerais como strengita ($FePO_4 \cdot 2H_2O$) ou fosfatos de Mn^{3+} ($MnPO_4 \cdot 1,5H_2O$), enquanto, em condições redutoras, os fosfatos de Fe e Mn podem ser vivianita ($Fe_3[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$) e reddingita ($Mn_3[PO_4]_2 \cdot 3H_2O$), respectivamente. Como as formas reduzidas das fases minerais do Fe e Mn são mais solúveis que suas contrapartidas oxidadas, a liberação de P dos sedimentos é normalmente maior em condições anaeróbicas.

Sob condições oxidadas, a liberação de P pode ocorrer devido à mineralização do P orgânico desde que o Fe não esteja presente (Moore & Reddy, 1994). Se o Fe estiver presente, o P mobilizado pela mineralização da matéria orgânica sedimentada será adsorvido na barreira de oxidada sob condições aeróbicas e rapidamente liberado quando prevalecerem condições anaeróbicas (Golterman, 1984).

Sob condições anaeróbicas, a liberação é favorecida mesmo em sedimentos ricos em Fe devido à redução bacteriana de $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, que reduz a precipitação de fosfatos férricos. Em potenciais redox menores que + 200 mV, parte do Fe^{3+} dos sedimentos é reduzido à Fe^{2+} que, juntamente com o P, retornam para a solução. Estudos mostram que a redução do Fe pode ser parcialmente resultado da utilização microbiana dos compostos de Fe^{3+} como aceptores alternativos de elétrons, análogo à denitrificação e à redução do sulfato sob condições anóxicas (Sørensen, 1982; Jones *et al.*, 1983; Jansson, 1986). Estima-se que, sob condições anaeróbicas, a

reciclagem do fósforo entre sedimentos e coluna de água pode alcançar níveis até 1000 vezes superiores às condições aeróbicas (Wetzel, 1983).

A retenção de P nos sedimentos e a redução da sua concentração na água intersticial têm sido relacionadas ao aumento do potencial redox na superfície dos sedimentos (Davis *et al.*, 1975). Quanto à magnitude das taxas de liberação de P, os hipolímnios anaeróbicos de lagos estratificados possuem, muitas vezes, taxas da mesma ordem de magnitude que os sedimentos de lagos rasos e bem aerados (Boström, *et al.*, 1988).

Devido à baixa solubilidade dos silicatos, sua influência é negligenciável nas condições ambientais de lagos e reservatórios. A única fonte de sílica (SiO_2) biogenicamente ativa é a precipitação de SiO_2 biogênica e seus produtos de solubilidade. Os pulsos de Si causados por sedimentação das diatomáceas, juntamente com a elevação do pH em eventos de floração, podem alcançar níveis em que a dessorção de P seja induzida. Nesta situação, o nível de P é controlado por reações de dessorção e resorção, onde o Fe e o Al são responsáveis pela resorção e esta é fortemente afetada pela concentração de P na água intersticial (Koski-Vähälä *et al.*, 2001).

O Al é normalmente utilizado para remover P da água por precipitação de AlPO_4 . A curva de equilíbrio PO_4^{3-} com Al^{3+} , na região controlada pelo $\text{Al}(\text{OH})_3$, mostra que pode ser obtida uma melhor eficiência em soluções contendo 10^{-4} a 10^{-3} M P em pH 5.5. Este pH é imediatamente acima do pH de precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (5.4), portanto as concentrações de P e Al são controladas pela solubilidade do AlPO_4 abaixo do pH 5.4 e pela solubilidade do $\text{Al}(\text{OH})_3$ acima do pH 5.4 (Snoeyink & Jenkins, 1980).

Em sedimentos carbonáticos, na presença de Fe, este será mais efetivo na captura de P em pH ácido, enquanto que o Ca será responsável pela adsorção de P em pH alcalino, situação favorecida na medida em que aumenta a presença de MO. Quando o Fe é menos importante, a acidificação pode causar liberação de P, o potencial redox torna-se menos importante e a liberação depende do pH, da concentração de Ca^{2+} na água e de CaCO_3 nos sedimentos e do estágio de saturação dos sítios superficiais de ambos dois 'pools' de P (Fe e Ca) no sedimento (Golterman, 1998).

A Figura 12 expõe o modelo proposto por Moore & Reddy (1994) para o Lago Okeechobee (Florida), subtropical, com profundidade média de 2,7 m e sedimento carbonático rico em óxidos de ferro, onde foram sugeridas três zonas principais de controle do P. O compartimento água seria controlado pelas algas, a zona oxidada dos sedimentos superficiais de fundo seria controlada pelo Fe, e a zona reduzida dos sedimentos subsuperficiais seria controlado pelo Fe ou Ca, dependendo basicamente do pH e das concentrações relativas desses elementos.

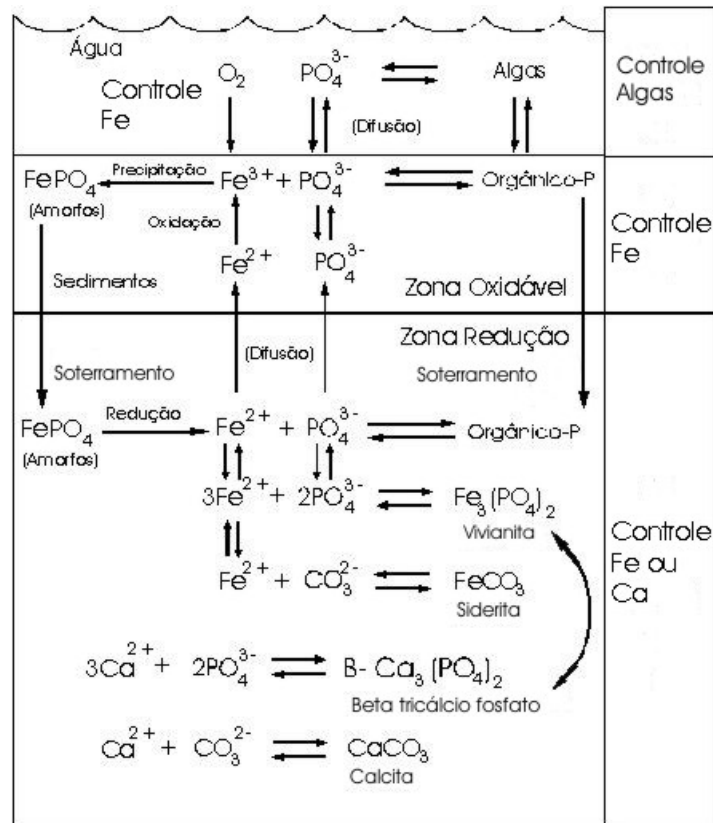


Figura 12: Diagrama esquemático dos processos controlando PO₄³⁻ no Lago Okeechobee (Florida). (Fonte: modificado de Moore & Reddy, 1994).

Os fatores químicos que estão envolvidos na dinâmica do P na interface água-sedimento dos ambientes aquáticos lânticos e que devem ser levados em consideração no intuito de identificar o controle geoquímico do P são: COT, OD, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn⁴⁺, Al³⁺, Ca²⁺ e PO₄ (Stumm, 1985; Boström *et al.*, 1988; Golterman, 1998; Chistophoridis & Fytianos, 2006).

Controles Biológicos

O processo de mineralização permite a transferência de nutrientes dos detritos para a biomassa, possibilitando a mobilização de P. O resultado líquido depende do tipo de MO degradável e do tipo de respiração prevalente. A transferência líquida entre o substrato orgânico, a biomassa viva e o P mobilizado dependem do conteúdo de substrato orgânico e do rendimento da mineralização bacteriana. Quando o crescimento bacteriano é baixo (durante a

respiração anaeróbica e a fermentação), a disponibilidade (e a potencial mobilidade) dos nutrientes minerais em relação ao carbono é maior (Fenchel & Blackburn, 1979).

A razão C:P do material particulado decresce com a profundidade em virtude da acumulação de P na barreira oxidada. As bactérias têm um conteúdo relativo de P maior que algas e plantas superiores e, devido ao alto rendimento bacteriano, a mineralização líquida de P somente pode ser esperada se a razão C:P no material particulado for abaixo de 40:1 (Gächter & Mares, 1985).

Segundo Boström *et al.* (1988), o processo de mineralização e regeneração do P depende de diversos fatores, entre eles: a) grau de decomposição da MO e o tipo de mineralização prevalentes; b) conteúdo inicial de P ou razão C:P da matéria orgânica particulada; c) disponibilidade inicial de P no meio (água intersticial e saturação nos sedimentos); d) se a deposição de matéria orgânica particulada ocorre continuamente ou em picos; e) temperatura, potencial redox, entre outros fatores ambientais.

Os microorganismos podem utilizar uma ampla escala de elétrons doadores incluindo compostos inorgânicos e orgânicos. Obtendo energia à custa da oxidação da MO através de reações redox, a atividade microbiana aumenta o consumo de oxigênio, provocando o decréscimo do potencial redox, com isso, receptores de elétrons alternativos vão sendo utilizados na mineralização da MO, obedecendo à seqüência de afinidade em receber elétrons, nesta ordem: $\text{NO}_3^- > \text{Mn}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-}$. Assim, os óxidos de Mn passam a ser utilizados depois que significativa parcela do nitrato for reduzida e assim sucessivamente (Meurer *et al.*, 2004), resultando na produção de compostos reduzidos e afetando a ciclagem do P de diversas maneiras (Boström *et al.*, 1988).

O metabolismo microbiano produz gases como N_2 , CO_2 e CH_4 e a formação de bolhas, que induzem correntes verticais e a ascensão de partículas de sedimentos e substâncias dissolvidas. Em lagos eutróficos, a produção de CH_4 tem sido considerada como o principal mecanismo de transporte de substâncias do hipolímnio para a coluna de água (Ohle, 1958).

O duplo efeito do nitrato na troca de P entre sedimentos e a água ilustra a complexidade das interações entre os processos bióticos e abióticos. A presença de altas concentrações de nitrato pode afetar vários processos de transferência ocorrendo sob condições anaeróbicas. Seu efeito é ambíguo e parece ser variável entre lagos e dependendo também do tempo de perspectiva (Boström *et al.*, 1988).

Com dados similares, Ahl (1979) e Andersen (1982) interpretaram diferentemente as conseqüências da presença de nitrato sobre a dinâmica do P. Ahl (*op cit.*) propôs que o

incremento da carga de nitrato pode aumentar a reciclagem nos sedimentos e a mineralização devido à denitrificação, em substituição a outros processos mais lentos, o que promoveria uma mobilização mais rápida de Po.

Andersen (1982), por outro lado, estudou 31 lagos e concluiu que a liberação anaeróbica de P foi inibida quando as concentrações de nitrato foram suficientemente altas ($>1\text{mg L}^{-1}$), efeito que foi atribuído à capacidade de tamponamento do potencial redox dos sedimentos superficiais em níveis relativamente altos, que previnem a liberação de P ligado ao Fe, por efeito análogo ao do O_2 .

Assim, o nitrato pode provocar ambos os efeitos: prevenir a mobilização de P mantendo o potencial redox alto; ou provocar sua mobilização estimulando a mineralização como um todo e especialmente as bactérias redutoras de nitrato (Boström *et al.*, 1988).

Como a redução do Fe^{3+} pode ser mantida por bactérias redutoras de nitrato, que utilizam o Fe^{3+} como acceptor alternativo quando o nitrato atinge um nível crítico, a redução enzimática do Fe^{3+} por bactérias redutoras de nitrato pode contribuir para a liberação de P. Como observado por Jansson (1986), após a depleção de O_2 e NO_3 , inicia a liberação de P. O aumento da denitrificação pode não somente aumentar a mobilização de P-org, mas também estimular a redução microbiana do Fe^{3+} e aumentar a mobilização do P adsorvido.

Roden & Wetzel (2002), estudando sedimentos de banhados, demonstraram experimentalmente que a redução biológica de óxidos de Fe^{3+} apresenta cinética de 1ª ordem, dependente do decaimento da MO, porém limitada principalmente pela concentração de Fe^{3+} . Os autores concluem que o controle do processo de redução microbiana é exercido pela abundância de sítios reativos e pelo contato com os sistemas enzimáticos específicos, consistente com modelos de transformação mineral cujo controle é exercido pela área superficial.

Com relação à diferença entre as taxas dos processos de redução biótico e abiótico, aparentemente, o processo abiótico é mais rápido e menos seletivo. Isto porque, provavelmente, uma maior fração de Fe^{3+} seja suscetível à redução química se comparada à redução biológica; ou então, a transferência enzimática de elétrons responde menos intensamente que a transferência abiótica, às variações de reatividade dos óxidos de Fe^{3+} (Roden & Wetzel, *op cit.*).

A Tabela 8 apresenta um resumo de efeitos dos fatores de influência sobre a dinâmica do fosfato nos ecossistemas aquáticos lênticos.

Tabela 8: Efeitos dos fatores de influência sobre a dinâmica do fosfato em águas naturais

Suporte geoquímico	Efeito mais comum	Fonte
Fe ³⁺	Num perfil de sedimento estratificado, o P é liberado na camada inferior reduzida (Fe ²⁺) e capturado na barreira superior oxidada (Fe ³⁺); Redução biológica do Fe ³⁺ inicia após consumo de NO ₃ e Mn; Cinética de 1ª ordem dependente da MO, segue modelo mineral baseado em área superficial.	Baccini (1985); Roden & Wetzel (2002)
Mn ⁴⁺	Passa a barreira oxidada por difusão; É continuamente reciclado na interface água-sedimento.	Baccini (1985); Robbins & Callender (1975)
CO	Estimula a mineralização e diminui o Eh devido ao consumo de O ₂ ; P mais associado à fração de ácidos fúlvicos; Fitina e ácidos húmicos possivelmente são as formas não-reativas (NaOH).	Gilbin <i>et al.</i> (2000); Golterman <i>et al.</i> (1998)
NO ₃ ⁻	Efeito dual: previne a liberação do P mantendo o Eh suficientemente alto; provoca mobilização do P estimulando a mineralização.	Boström, <i>et al.</i> (1988)
SO ₄ ²⁻	Aumenta a respiração microbiana e libera P na decomposição.	Clavero <i>et al.</i> (1997)
Al	Como argilomineral ou com a solubilidade controlada pelo Al(OH) ₃ , é utilizado para remover P da água por precipitação de AlPO ₄ .	Snoeyink & Jenkins (1980)
Ca	Na presença de Fe, o Ca é mais efetivo na captura de P em pH alcalino, ao contrário, Fe domina os processos de transferência; Ca se torna mais importante com o aumento de MO.	Golterman (1998)
Si	Baixa solubilidade, a precipitação de Si biogênica e dos seus produtos de solubilidade, propiciam a competição com o PO ₄ pelos sítios de adsorção.	Koski-Vähälä <i>et al.</i> (2001)
Biomassa	Ativa a decomposição, liberando P; Estimula o consumo de ortofosfato até uma concentração limite; abaixo do qual os critérios de equilíbrio passam a ser controlados pela fase sólida.	Aubriot <i>et al.</i> (2000)

A presença de SO₄ aumenta a respiração e pode aumentar a liberação do P a partir de polifosfatos em função da atividade microbiana. Quando Po é mineralizado, uma parte pode ser adsorvido em óxidos e hidróxidos de Fe. Os valores da relação P/C indicam que em condições oxidadas a captura de P pelo sedimento é significativa. Em condições anóxicas, parte do P liberado pelo sedimento pode ser recapturado por sorção, precipitação ou consumo por bactérias (Clavero *et al.*, 1997).

Segundo Baccini (1985), simplificada, os processos de transporte na interface água-sedimento são determinados por três variáveis, que determinam o fluxo de fósforo dos sedimentos ao hipolímio:

1. *Espessura da zona oxidável*: a bioturbação pode aumentar o fluxo de fósforo da zona redutora para o hipolímio; diretamente proporcional à concentração de carbono orgânico particulado.
1. *Razão Fe/P da fase dissolvida*: determina a presença da barreira de óxidos de ferro na interface aeróbica-anaeróbica, que pode agir como um suporte para o fósforo.
2. *Decomposição microbiana aeróbica da matéria orgânica*: previne a transferência de fósforo para a fase dissolvida; pode atuar em sentidos opostos, dependendo das condições de oxirredução da interface água-sedimento: a) se oxidada: oferece receptores de elétrons alternativos ao Fe^{3+} e favorece a retenção de P no sedimento; b) se reduzida: libera P juntamente com Fe^{2+} .

1.4. CINÉTICA E SORÇÃO DE FOSFATO

A preservação do meio aquático com relação à eutrofização envolve a manutenção de um nível baixo de ortofosfato na água. Por não se conhecer fase gasosa do fosfato, as possibilidades de circulação no ambiente se restringem às fases líquida e sólida (Stumm & Morgan, 1970).

No estudo da adsorção, a quantidade de uma substância adsorvida, a uma dada temperatura, pode ser medida como função da concentração dessa substância em equilíbrio com o sólido. O experimento é repetido com diferentes concentrações iniciais e a isoterma de adsorção é obtida plotando a série de valores de moles adsorvidos (q) vs. concentração de equilíbrio (C_i).

Os modelos de adsorção baseados no equilíbrio são utilizados na interpretação dos dados de isotermas, que descrevem o comportamento do adsorvido em relação ao adsorvente (Sposito, 1989). Modelos como Freundlich e Langmuir, entre outros, possibilitam a determinação de importantes parâmetros da sorção, sugerem hipóteses sobre a descrição física da dupla-camada eletrônica, além de possibilitar a simulação de diferentes condições experimentais (Sparks, 1999). Os dados obtidos não oferecem informação molecular, nem correspondem às situações comumente encontradas na natureza, mas podem fornecer dados importantes sobre o equilíbrio (Sparks, 1999), como as variações de energia livre, entropia e entalpia da reação (Castellan, 1973).

As leis cinéticas empíricas que descrevem a adsorção na interface de uma fase sólida são as mesmas de reações em fase gasosa, visto que o solvente não participa da reação, apenas separa reagentes de produtos, ainda que algumas reações em solução possam resultar em velocidades maiores do que em fase gasosa (Castellan, *op cit.*).

A velocidade da adsorção de fosfato normalmente exhibe duas fases cinéticas, uma fase inicial, rápida e reversível (adsorção lábil), facilmente extraída com solventes; e outra fase lenta, associada à difusão de moléculas na matriz sólida. Essa fase lenta pode estar associada à matéria orgânica ou à difusão intrapartícula, casos em que as associações são chamadas de *bound fractions*, onde se acredita que o movimento do sorbato seja retardado pela interação com as superfícies internas de agregados e *coatings* (House, 1998).

1.4.1. Isotermas de adsorção de fosfato

Sposito (1989) e Sparks (1995) destacam quatro categorias principais de isotermas de adsorção, comumente observadas em solos, os tipos: S, L, H e C. O *Tipo S* resulta da competição entre a matéria orgânica solúvel e as partículas de solo pelo íon (ex. Cu em argilas); no *Tipo L* há

uma alta afinidade relativa do adsorvente pelo adsorvido, que decresce com a saturação dos sítios (ex. P em solos); o *Tipo H* caracteriza extrema afinidade pelo adsorvido (ex. Cd em margas ou sedimentos carbonáticos); e o *Tipo C* descreve um comportamento independente da concentração do adsorvido, também explicado por uma constante de partição entre a região interfacial e a solução.

Os modelos utilizados para descrever a quimissorção de oxianions como o fosfato, em solos ou sedimentos aquáticos naturais, normalmente são do tipo L, em que há alta afinidade do sorvente pelo sortivo em baixas concentrações, diminuindo à medida que os sítios de reação se tornam ocupados. Esse modelo admite apenas uma camada e, depois de saturada, o excesso permanece na solução sobrenadante. Exemplos desse tipo de isoterma são *Langmuir* e *Freundlich*, que correspondem ao Tipo I de Levine (1988). Nesta classificação, um exemplo típico do Tipo II seria a isoterma *BET* (Brunauer, Emmett e Teller), que descreve a adsorção física em multicamadas.

LANGMUIR

Esta isoterma foi desenvolvida em 1918 para representar a adsorção de gases em superfícies sólidas, pressupondo que: i) a superfície do sólido é uniforme; ii) a energia de adsorção não varia com o aumento da quantidade adsorvida, ou seja, não existe interação entre uma molécula adsorvida e as outras; e iii) a adsorção ocorre em sítios específicos em apenas uma camada.

A equação de Langmuir descreve um comportamento em que a quantidade adsorvida aumenta até que um valor limite seja atingido, valor interpretado como o limite da cobertura superficial do sólido por uma monocamada de moléculas (Levine, *op cit.*). A isoterma é típica de quimissorção e, em sua forma hiperbólica é:

$$q = \frac{(abC_t)}{(1 + aC_t)} \quad (24)$$

Onde: q - quantidade de P sorvido (mg.g^{-1}); a – constante relacionada com a energia de ligação do elemento (mg.L^{-1}); b – capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) (mg.g^{-1}); C_t – concentração de equilíbrio.

Para estimativa das constantes a e b , a equação 21 pode ser transformada em sua forma linear:

$$\frac{C_t}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{b}C_t \quad (25)$$

Utilizada desde Olsen & Watanabe (1957) para descrever a adsorção de P pelo solo (Novais & Smyth, 1999), apresenta como maior vantagem a possibilidade de estimar a CMAP e a constante relacionada com a energia de ligação (Sposito, 1989; Sparks, 1995; McBride, 2000).

A não-linearidade de C_t/q como variável dependente de C_t justifica a suposição de que a separação da curva em dois ou mais segmentos de retas, com diferentes declividades e interseções, revelaria a existência de duas ou mais populações de sítios ou ‘regiões’ com diferentes ‘energias de ligação’. Conforme Novais & Smyth (*op cit.*), a utilização da isoterma de Langmuir fragmentada em duas ou mais regiões é justificada quando melhora o ajuste dos dados de adsorção.

Uma das críticas à isoterma de Langmuir é que, para o seu ajuste linear, se utiliza uma equação que contém C_t/q como variável de C_t , o que causa uma diminuição expressiva na variabilidade dos dados. Outro ponto questionável é a estimativa da CMAP por extrapolação de uma curva constituída de dados que não se aproximam da região linearizada da curva, erro que é estimulado nas adições menores de P (Novais & Smyth, *op cit.*).

FREUNDLICH

Derivada a partir de modificações nos pressupostos de Langmuir, Freundlich é uma isoterma empírica, que admite diferentes tipos de sítios de adsorção, cada qual com diferentes energias de adsorção.

$$q = kC^n \quad (26)$$

Onde: k e n são constantes (com $0 < n < 1$).

Suas constantes não têm significados físicos, mas implicam em decréscimo exponencial da energia de ligação com a saturação da superfície de adsorção (Novais & Smyth, 1999).

TEMKIN

Foi derivada da equação de Langmuir, incluindo o decréscimo linear da energia de ligação com o aumento da quantidade de P adsorvido, devido à progressiva saturação da superfície de adsorção. A transformação logarítmica utilizada na equação a torna menos sensível à mudança de suas variáveis, proporcionando de modo geral bons ajustes (Novais & Smyth, 1999).

$$\frac{q}{b} = \frac{RT}{B} \ln AC_t \quad (27)$$

Onde: q, b e C_t – como definidos para Langmuir; A e B – constantes; R – constante universal dos gases; e T – temperatura (em °K).

Com freqüência se verifica um ajuste curvilíneo de q como variável de log C, todavia esta isoterma pode apresentar melhores ajustes que a de Langmuir para uma larga amplitude de concentrações de equilíbrio de P (Novais & Smyth, *op cit.*).

GUNARY

Outra correção da não-linearidade do ajuste de C/q como variável de C da forma linear de Langmuir foi proposta por Gunary (1970), que também pressupõe o decréscimo da energia de ligação com o aumento de P adsorvido (Novais & Smyth, *op cit.*).

$$\frac{C_t}{q} = \gamma + \lambda\sqrt{C} + \nu C \quad (28)$$

Onde: γ – não possui significado físico; λ – constante; e $1/\nu$ – CMAP.

1.4.2. Modelos de adsorção molecular de fosfato

Os modelos de adsorção molecular são representações matemáticas baseadas em hipóteses sobre a interação entre o adsorvido e o adsorvente (Sposito, 1989). Podem ser utilizados através de softwares específicos, onde o usuário deve escolher o tipo de modelo mais adequado, de

acordo com o objetivo e dados disponíveis para os parâmetros de entrada. Sua utilização pressupõe o conhecimento prévio do comportamento do adsorvivo em relação ao adsorvente.

Os diferentes tipos de modelos de adsorção molecular diferem quanto aos seus pressupostos fundamentais: i) dupla-camada difusa (difusão); ii) capacitância constante (carga uniforme, complexos de esfera-interna, atividades termodinâmicas e potencial elétrico relacionado com a carga total); e iii) tripla camada (adsorção em multicamadas). O grau de complexidade aumenta do primeiro para o último (Sparks, 1999).

O modelo *dupla-camada difusa* é o mais antigo, baseado nos pressupostos de Gouy - Chapman (1910-1913) e Stern (1924). Pressupõe a coexistência de duas camadas, uma aderida à superfície da partícula e outra difusa ao redor do colóide (Arboleda Valencia, 1973). Neste modelo, a superfície adsorvente é um plano uniforme com uma densidade de cargas proporcional à carga elétrica superficial intrínseca (permanente + líquida de prótons) (Sposito, 1989), onde o potencial permanece constante na camada aderida e cai lentamente na camada difusa (Sparks, 1999).

O modelo de *capacitância constante* pode ser visto como um caso especial de dupla-camada, mas o mecanismo de adsorção é visto sob uma perspectiva completamente diferente no que se refere à localização dos íons adsorvidos e à mudança de potencial dentro da dupla-camada. Nele, todas as espécies adsorvidas, incluindo H^+ e OH^- , são assumidas como especificamente adsorvidas e localizadas no PCZ (Langmuir, 1997). O potencial superficial é relacionado com a carga total da partícula, diminuindo linearmente a partir do PCZ (Sposito, 1989). O modelo pressupõe que a superfície do sólido é um plano de carga uniforme, onde os íons adsorvidos interagem com a superfície adsorvente, formando apenas complexos de esfera-interna. Esse modelo é indicado para condições de baixos potencial superficial (< 25 mV) e força iônica, ou condições de alta e constante força iônica; tendo sido aplicado à adsorção de metais de transição e ânions como fosfato (Langmuir, *op cit.*).

O modelo *tripla-camada* é mais robusto por prever a interação de ambas as espécies de ligações, tanto específicas quanto eletrostáticas. Admite que espécies altamente adsorvidas, como os metais de transição divalentes e fosfatos, sejam localizados no plano de carga zero, enquanto que nitratos e carbonatos sejam localizados na camada difusa. No plano de carga zero, as espécies se encontram ligadas à superfície na forma de complexos de esfera-interna, enquanto na camada difusa elas apresentam ligações equivalentes aos complexos de esfera-externa (Langmuir, 1997). O modelo permite que, após a formação e saturação de uma monocamada, qualquer incremento possa causar a formação de uma segunda camada de moléculas adsorvidas, depois uma terceira e

assim por diante, por isso, os modelos de adsorção física em multicamadas, típicos de adsorção física, causam muito interesse (Levine, 1988). Seu emprego é recomendado por ser o modelo que, provavelmente, mais se aproxima do que acontece no ambiente (Sposito, 1989; Sparks, 1999; Langmuir, 1997), porém sua utilização precisa levar em consideração um grande número de parâmetros de difícil determinação, especialmente no caso de superfícies heterogêneas como os sedimentos aquáticos (Sparks, *op cit.*).

1.4.3. Cinética da sorção de fosfato

Cinética é o termo genérico utilizado para se referir aos processos dependentes do tempo, em situações de não-equilíbrio. Pelo estudo cinético, a velocidade de uma reação química é medida através de valores relacionados à composição do sistema ao longo do tempo. Os dados experimentais traduzem as variações de concentração de um reagente, ou produto, com o tempo (Castellan, 1973); incluindo os processos físicos (difusão dentro e entre partículas) e químicos (reações químicas e processos moleculares) (Sparks, *op cit.*).

Como as reações no ambiente natural são dependentes do tempo, existem pelo menos duas razões para investigar as taxas dos processos químicos: 1) determinar o quão rapidamente as reações alcançam o equilíbrio, e 2) inferir sobre os mecanismos da reação (Sparks, 1999).

A cinética química é um termo específico, que descreve processos onde o transporte não é um fator limitante (Gardiner, 1969), em reações que são essencialmente rápidas (Sparks, 1999). O principal intuito da cinética química é estabelecer a lei que fundamenta a reação, ou uma equação que descreva a taxa da reação (Sparks, *op cit.*).

No estudo da cinética em sedimentos aquáticos, estão presentes diversos componentes (minerais e orgânicos) e processos de transporte, que incluem: transporte na solução, difusão através da interface líquido-partícula, em macroporos, processos não-difusivos em regiões móveis e difusão intrapartículas (Sparks, 1999), o que dificulta a eliminação dos processos de transporte (Sparks, 1995). Por isso, ainda que o objetivo seja encontrar a lei ou equação que descreva a taxa da reação, é preferível utilizar o termo genérico cinética, que se aplica às reações que não são limitadas pelo transporte.

Numa equação química global, os coeficientes estequiométricos não guardam qualquer relação com o mecanismo da reação, o estado de equilíbrio também independe desse mecanismo, apenas a velocidade com que se atinge o equilíbrio, esta sim depende do mecanismo da reação.

Estimando a velocidade da reação em várias condições de temperatura, se pode ajudar a esclarecer o mecanismo da reação (Castellan, 1973).

O estudo cinético pode não ser suficiente para prever o mecanismo de reação, pois em muitos casos isto não é possível (Castellan, *op cit.*; Sparks, 1999); neste caso, técnicas como microscopia e espectroscopia superficial podem auxiliar neste objetivo (Sparks, *op cit.*).

Leis de Velocidade

Muitas reações a uma dada temperatura têm taxas proporcionais a um, dois ou mais reagentes (Snoeyink & Jenkins, 1980; Sawyer & McCarty, 1994). Numa reação irreversível,



A equação que expressa à taxa da reação em função da concentração pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a [B]^b [P]^p [Q]^q \dots \quad (30)$$

Onde:

$$\frac{d[A]}{dt} = \text{taxa de variação da concentração molar da espécie A,}$$

k = constante da taxa de reação, e

a, b, p, q = constantes

Conforme a estequiometria da reação, o número relativo de moles de espécies reagentes e de produtos formados, conforme a reação procede,

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} \dots = \frac{-d[P]}{dt} = \frac{-1}{2} \frac{d[Q]}{dt} \dots \quad (31)$$

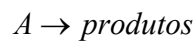
Onde a ordem da reação com relação à $[A]$ é a , com $[B]$ é b , e a ordem global da reação é definida como a soma dos expoentes dos termos de concentração da reação

$$a + b + p + q \dots$$

Numa reação irreversível, os expoentes do produto p e q são usualmente zero (Snoeyink & Jenkins, 1980). Neste caso, a velocidade da reação (29) é de 1ª ordem com relação à $[A]$ e de 2ª ordem com relação à $[B]$, conforme segue:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]^2 \quad (32)$$

Considerando a reação



Que tem a lei de velocidade

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n \quad (33)$$

Para determinar o comportamento de $[A]$ em função do tempo, se faz necessário integrar a expressão de velocidade em função do tempo para diferentes valores de ordem. A ordem da reação (n) é determinada experimentalmente e não corresponde, necessariamente, a um número inteiro (Snoeyink & Jenkins, *op cit.*).

Reações que procedem de acordo com expressões simples de dependência de um, dois ou mais reagentes são ditas de 1ª, 2ª, 3ª ou ordem superior. Os modelos de 1ª ordem são amplamente utilizados para descrever a cinética de reações químicas em materiais naturais, mas existem outros modelos cinéticos simples que vem sendo muito utilizados para descrever a cinética da sorção de fosfatos, entre eles: Função Potência, Elovich e Difusão Parabólica (Sparks, 1999). A seguir, são apresentadas algumas características desses modelos e suas equações.

ORDEM ZERO

Quando $n=0$, a taxa independe da concentração e pode ser expressa como

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k \quad (34)$$

Integrando a Eq. 34, tem-se

$$[A] = [A_0] - kt \quad (35)$$

Onde: $[A_0]$ = concentração inicial de A.

A meia-vida ($t_{1/2}$), que é o tempo requerido para que metade do reagente tenha sido consumido, é obtida a partir da Eq. 35, substituindo $[A] = 0.5[A_0]$ quando $t_{1/2}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.5[A_0]}{k} \quad (36)$$

PRIMEIRA ORDEM

Quando $n=1$, a reação é de 1ª ordem e a concentração decresce exponencialmente com o tempo. Uma reação de 1ª ordem com relação a $[A]$ assume que as moléculas de A possuem a mesma chance de participar da reação, então a taxa é proporcional à concentração $[A]$.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (37)$$

Após integração e resolvendo a integral, tem-se:

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \quad (38)$$

Ou,

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad (39)$$

Obtém-se k plotando $\ln [A] \times t$, que tem declividade $-k$. Da equação 39, quando $[A] = 0.5 [A_0]$, se obtém a meia vida, $t_{1/2}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \quad (40)$$

SEGUNDA ORDEM

Numa reação de 2ª ordem com relação a $[A]$ e na reação global (Eq. 33), a integração conduz à equação 42, de onde se pode obter k , pela declividade da reta da função $1/[A] \times t$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (41)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad (42)$$

E meia-vida,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A_0]} \quad (43)$$

ELOVICH

A equação de Elovich tem sido utilizada na ciência do solo para descrever a cinética de adsorção e dessorção de fósforo em sedimentos aquáticos, solos e minerais do solo (Atkinson *et al.*, 1970; Smith *et al.*, 1977; Sposito, 1989; Sparks, 1999; Barlow *et al.*, 2004; Jin *et al.*, 2005). Sua expressão assume decréscimo exponencial em um determinado número de sítios disponíveis para sorção (Low, 1960; Chien & Clayton, 1980; Stumm, 1992). A equação a duas constantes é genericamente expressa como

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q) \quad (44)$$

Onde: q é a quantidade sorvida no tempo t ; α e β são constantes.

Assumindo que $q = 0$ em $t = 0$, após integração da equação 44, se tem

$$q = (1/\beta) \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (45)$$

Assumindo que $\alpha\beta t \gg 1$, a equação de Elovich pode ser simplificada para

$$q = (1/\beta)\ln(\alpha\beta) + (1/\beta)\ln t \quad (46)$$

Assim, plotando $q \times \ln t$ se pode obter um ajuste linear com declividade $(1/\beta)$ e intercepto $(1/\beta)\ln(\alpha\beta)$.

Chien & Clayton (1980) testaram sua aplicação em dados de literatura de diferentes tipos de solos que não se ajustavam à cinética de 1ª ordem, demonstrando que a equação de Elovich descreve bem diferentes tipos de dados e que, em muitos casos, uma única reta pode descrever o curso inteiro da reação.

DIFUSÃO

Modelos baseados em difusão descrevem taxas limitadas pelo transporte (Aharoni *et al.*, 1991; Sparks, 1999). Existem muitas expressões para difusão, entre as quais, a mais frequentemente utilizada para descrever a sorção de fosfato é a Difusão Parabólica (Chien & Clayton, 1980; Pavlatou & Polyzopoulos, 1988; Barlow *et al.*, 2004; Jin *et al.*, 2005). É derivada a partir da difusão radial num cilindro que, inicialmente, tem a concentração do íon sortivo constante em superfície e uniforme no interior do cilindro, assumindo que a difusão nas faces superior e inferior é negligenciável (Sparks, *op cit.*).

A equação de Difusão Parabólica (47) descreve satisfatoriamente as reações envolvendo solos e constituintes do solo, metais, intemperismo sobre feldspatos e reações com pesticidas (Sparks, *op cit.*), tendo sido frequentemente testada para descrever a sorção de fosfato em sedimentos aquáticos (Barlow *et al.*, 2004; Jin *et al.*, 2005).

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{D_a}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{D_a}{r^2} - \frac{1}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{D_a}{r^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (47)$$

Onde: r - raio do cilindro; Q_t e Q_∞ - quantidades difundidas no tempo t e no infinito; D_a - coeficiente de difusão aparente.

Para períodos de tempo relativamente curtos, o 3º termo pode ser ignorado, então

$$\frac{1}{t} \left(\frac{Q_t}{Q_\infty} \right) = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{D_a}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}} - \frac{D_a}{r^2} \quad (48)$$

E assim, plotando $\frac{Q_t}{Q_\infty} \times \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}}$ (Sparks, 1999), ou simplesmente $q \times t^{\frac{1}{2}}$ (Pavlatou &

Polyzopoulos, 1988), a regressão deve resultar numa linha reta.

CURVA EM S (S-SHAPED)

Este modelo proposto por Aharoni & Suzin (1982a,b) se baseia no fato de que a recíproca da taxa de sorção $y = (dq/dt)^{-1} \times t$ resultaria numa curva sigmoideal e esta, segmentada em três intervalos de tempo com declividades constantes, seria capaz de descrever o curso inteiro da reação de sorção num amplo espectro de amostras de solos.

Os autores utilizam o termo Sigmóide ou Curva em S (*S-Shaped*) para descrever qualquer curva $y(x)$ que tenha um ponto de inflexão e resulte em concavidade nos valores de x menores e convexidade em valores de x maiores, ou o inverso. Este comportamento também seria evidenciado por uma curva sigmóide quando se plota $q \times \ln t$ (Aharoni *et al.*, 1991).

As curvas em S são interpretadas como indicativas de processos difusivos, tanto em meios homogêneos quanto heterogêneos, supondo que nem todos os sítios podem ser alcançados diretamente, mas podem vir a ser preenchidos após sorção e dessorção de outros sítios. Deste modo, não se separa a cinética química da física (Aharoni & Suzin, 1982a,b; Pavlatou & Polyzopoulos, 1988; Aharoni *et al.*, 1991; Sparks, 1995, 1999).

O modelo pressupõe que a cinética de Elovich é precedida e sucedida por regimes cinéticos diferenciados. Elovich corresponde ao segundo estágio do modelo *S-Shaped* de Aharoni *et al.* (1991), que descreve a sorção de fosfatos em função do tempo, por meio de três estágios ou expressões cinéticas que se sucedem no curso da sorção. Inicialmente, em períodos de tempo relativamente curtos (menores que 50 h), a reação seria descrita pelo Modelo de Potência (1);

seguido por Elovich (2), que representaria um estágio intermediário, compreendido entre 10 e 100 h; passando à Pseudo-Primeira Ordem (3) em períodos de tempo superiores a 100 horas.

Aharoni *et al.* (1991) argumentam que o modelo *S-Shaped* não contradiz as equações empíricas anteriormente descritas quando estas são válidas, e que cada uma das três expressões tem aplicação limitada a um determinado intervalo de tempo. As equações 1 e 2 não são válidas em períodos de tempo muito grandes, pois a equação deve pressupor um valor de saturação finito para q em $t \rightarrow \infty$, neste caso, o modelo prevê que a reação poderá ser satisfatoriamente descrita por uma equação de 1ª ordem.

CAPÍTULO 2. FONTES DIFUSAS DE NUTRIENTES PARA OS RESERVATÓRIOS SUBTROPICAIS EM CASCATA DO SISTEMA SALTO (RS)

Franzen, M.; Cybis, L. F.; Merten, G.H.

RESUMO - Os reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétricas, Divisa, Blang e Salto, se localizam numa área de nascentes, no município de São Francisco de Paula, região serrana do Rio Grande do Sul (Brasil). Fatores como a baixa densidade demográfica, o solo utilizado com campo, mata nativa e florestamento, e o clima subtropical úmido, favorecem a qualidade da água desses reservatórios em cascata. Entretanto, a ocorrência de uma floração de algas tóxicas no verão de 1999, no reservatório Blang, atingiu seis captações situadas à jusante e motivou a investigação das possíveis fontes de nutrientes que aportam aos reservatórios, especialmente de fósforo, identificado como limitante. As fontes de contribuição de carbono, nitrogênio e fósforo para os reservatórios foram avaliadas no solo, na água e nos sedimentos (suspensão e leito) de alguns tributários, escolhidos de modo a representar os diferentes usos do solo praticados na bacia vertente. Os sedimentos de fundo dos reservatórios também foram avaliados como uma possível fonte interna de nutrientes. Resultados mostraram que as fontes externas, tanto pontuais quanto difusas, não contribuem de forma a comprometer os reservatórios com o aporte de fósforo, isto porque os usos com maior potencial de contribuição de nutrientes (agrícola e urbano) foram pouco significativos (menos de 2 %) em relação aos demais usos. Além disso, os outros usos mais representativos na bacia hidrográfica (campo e florestamento), não se mostraram significativamente enriquecidos em fósforo em comparação à mata nativa, utilizada como referência. Os sedimentos de fundo dos reservatórios, por outro lado, apresentaram concentrações elevadas de nutrientes, especialmente de fósforo disponível. Tais resultados indicam que esta poderia ser uma possível fonte para a fertilização das águas, caso houvesse circulação da água hipolimnética. Porém, a referida floração ocorreu no verão, período em que normalmente se desenvolve estratificação em corpos de água relativamente profundos, conferindo estabilidade à coluna de água e diminuindo as trocas entre camadas. Estes resultados sugerem que a floração tenha ocorrido em função do longo período de estiagem ou, se tiver sido o caso, da abertura da comporta de fundo do reservatório Divisa, imediatamente à montante, visto que nos períodos de estiagem é justamente quando se faz necessária a regularização de vazões.

Palavras-chave: fontes difusas, nutrientes, fósforo, sedimento aquático, floração de algas.

ABSTRACT - The Divisa, Blang and Salto chain of reservoirs form the Salto System of hydroelectric plants, located in a headwater area of the municipality of Sao Francisco de Paula in the highlands of Rio Grande do Sul, Brazil. Low population density, a rural land use pattern including fields, native woods, and forestry, and the humid subtropical climate contribute to the good water quality of these reservoirs. However, a toxic algal bloom in the summer of 1999 in the Blang reservoir spread to six springs downstream and motivated the investigation of possible nutrient sources to the reservoirs, particularly phosphorus, identified as the limiting nutrient. The sources of carbon, nitrogen and phosphorus were evaluated in representative samples of soil, water and sediments (suspended and bed) of tributary waters found in the catchment. The reservoir's bed sediments were also evaluated as a possible internal source of nutrients. Results show that the phosphorus input to the reservoirs from external sources, both point and diffuse, are

not significant due to the fact that the rural and urban land uses with the potential to increase nutrients make up less than 2% relative to other land uses. Furthermore, the most common land uses in the catchment (fields and forestry) did not appear to provide significantly higher contributions in phosphorus compared to the native woods. The bed sediment, nevertheless, presented high concentrations of nutrients, especially available phosphorus. These results indicate that bed sediments may be a possible source of water fertilization when there is circulation of hypolimnetic waters. On the other hand, the algal bloom happened during the summer, period in which stratification normally develops in deep bodies of water, providing stability to the water column and reducing exchanges between layers. These results suggest that the algal bloom took place due to a long antecedent dry period, or possibly due to the opening of a bottom gate in the upstream Divisa reservoir to regulate discharge during a dry period.

Keywords: diffuse sources, phosphorus, aquatic sediment, algal bloom.

1. INTRODUÇÃO

Um dos aspectos que pode prejudicar a qualidade da água nos ecossistemas aquáticos lênticos é a eutrofização, que se torna cada vez mais comum tanto em áreas agrícolas, quanto próximas aos centros urbanos. O aparecimento de cianobactérias toxigênicas é uma das consequências do processo de eutrofização, que resulta em problemas com a qualidade da água para os mais diversos fins, especialmente o abastecimento humano.

A origem da eutrofização está associada ao enriquecimento com nutrientes, que propicia o aumento da produtividade primária nos corpos hídricos. Entre as principais fontes de nutrientes para os lagos e reservatórios se encontram: i) o transporte de sedimentos da bacia vertente e, a estes adsorvidos, nutrientes e contaminantes; ii) fontes pontuais de poluição, como o aporte de efluentes domésticos sem tratamento; e iii) a própria carga interna representada pelo sedimento de fundo (Estados Unidos, 1990).

Na maioria dos reservatórios, o fósforo (P) é considerado o fator limitante da produtividade primária e, quando disponível em excesso, é apontado como o principal responsável pela eutrofização. Nos ambientes aquáticos naturais, este elemento se encontra na forma de fosfato, tendo origem em fontes naturais ou antropogênicas. Dentre as fontes naturais, se destacam os fosfatos das rochas da bacia de drenagem e aquele resultante da decomposição de organismos. As fontes antrópicas incluem efluentes domésticos e industriais, os fertilizantes, pesticidas e o material particulado de origem industrial contido na atmosfera (Esteves, 1998).

As atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica podem propiciar focos de poluição claramente detectáveis (fontes pontuais) ou poluição difusa, que pode ser ainda mais significativa e difícil de gerenciar (Tundisi, 2001). A urbanização resulta numa carga maior de nutrientes que

os demais tipos de ocupação, pois o maior fator de deterioração está associado aos esgotos domésticos, devido à elevada contribuição de nitrogênio (N) e P (Reynolds & Davies, 2001). Em função da pavimentação, as estradas e a urbanização reduzem a capacidade de infiltração das águas no terreno, aumentando fortemente o escoamento superficial e o transporte de sedimentos (Von Sperling, 1996).

A agricultura é a principal causa do aumento da erosão e aporte de nutrientes sob a forma difusa (Toledo & Ferreira, 2000). Em solos agrícolas, a compactação diminui as taxas de infiltração, facilitando o escoamento superficial e a remoção de fertilizantes e agrotóxicos. Na pecuária intensiva, o pastoreio pode causar erosão significativa e o confinamento de animais pode ser considerado uma importante fonte pontual de nutrientes (ESTADOS UNIDOS, 1990).

Os reservatórios situados em bacias de drenagem ocupadas por matas e florestas usualmente apresentam baixa produtividade, mas ainda assim alguns sólidos sedimentam e tendem a formar uma camada de lodo no fundo. A origem dos nutrientes influencia de forma marcante o metabolismo do ecossistema aquático. As fontes alóctones constituem entradas importantes de carbono (C) dissolvido com pequena percentagem de N (C:N cerca de 50:1), diferente da produção autóctone onde a proporção de N (C:N cerca de 12:1) é maior (Wetzel, 1993).

A concentração de fosfato solúvel e imediatamente disponível para os produtores primários normalmente é baixa em águas superficiais devido ao rápido consumo (Wetzel, *op cit.*) e associação com sedimentos (Rydin, 2000). A dinâmica do P está intimamente associada ao sedimento aquático, pois grande parte do fosfato precipitado no sedimento, pode retornar ao metabolismo límnic (Boström *et al.*, 1988). A retenção ou liberação de P estão correlacionadas, principalmente, com a condição redox da interface água-sedimento, com a temperatura da água no hipolímnio e com as concentrações de óxidos e hidróxidos de Fe (Moore *et al.*, 1991). Com o hipolímnio anaeróbico, predominam compostos e elementos no estado reduzido, o ferro se encontra na forma solúvel, liberando o fosfato que representa uma fonte interna para as algas (Von Sperling, 1996; Christophoridis & Fytianos, 2006).

Os efeitos do aporte externo de nutrientes e da própria carga interna são diretamente influenciados pela hidrodinâmica da coluna de água (Wüest & Lorke, 2003). Reservatórios subtropicais relativamente profundos permanecem estratificados termicamente por diversos meses ao longo do ano, o que confere estabilidade à massa líquida. Há tendência geral de mistura durante o inverno, o que propicia o transporte de substâncias do hipolímnio para as camadas superficiais (Tundisi, 2001).

Este trabalho teve como objetivo investigar as fontes externas e a carga interna de fósforo e nitrogênio totais (PT, NT), carbono orgânico total (CT) e fósforo disponível (PD), para uma série de reservatórios em cascata.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os reservatórios Divisa, Blang e Salto integram o Sistema Salto de Hidrelétricas e se localizam na bacia hidrográfica do rio Caí, no município de São Francisco de Paula (RS). Construídos na década de 50, em cascata, para geração de energia elétrica, passaram a ter importância estratégica também para regularização de vazões, desde que grande parte da vazão efluente passou a ser transposta para a bacia do rio dos Sinos (Franzen *et al.*, 2004a).

A bacia hidrográfica do Sistema Salto, antes da transposição, compreende uma área de 52,5 km², situada em torno dos 800 metros de altitude, numa região de clima subtropical úmido e relevo suave ondulado.

A geologia é caracterizada por um imenso platô de rochas basálticas a riolíticas pertencentes à Formação Serra Geral, unidade amplamente representada na área de estudo (Wildner *et al.*, 2004). A classe de solo predominante é o Cambissolo Húmico, em associação com Neossolo Litólico, que se caracterizam por apresentarem baixa profundidade e fertilidade natural, com acúmulo de matéria orgânica no horizonte A (Streck *et al.*, 2002).

Os usos do solo na bacia hidrográfica são representados por campo (74,5 %), onde se desenvolve a pecuária extensiva; mata nativa (12,9 %), representada por fragmentos da mata de araucária; florestamento (8,9 %), restrito a pinus e eucalipto; áreas agrícolas (1,3 %), urbana (0,5 %) e água (1,9 %) (Franzen *et al.*, 2004a).

A ocorrência de uma floração de *Cylindrospermopsis raciborskii* iniciada no verão de 1999 e originada no reservatório Blang, detectada em seis captações situadas à jusante nas bacias hidrográficas dos rios Caí e Sinos (Conte *et al.*, 2000), motivou a Companhia Riograndense de Saneamento - CORSAN - a adotar medidas complementares ao tratamento de água convencional e também esta pesquisa, enfocando as possíveis fontes de nutrientes, especialmente o fósforo, para os reservatórios do Sistema Salto. A Figura 1 apresenta a situação do Sistema Salto, o contorno da bacia hidrográfica e a localização dos pontos de amostragem.

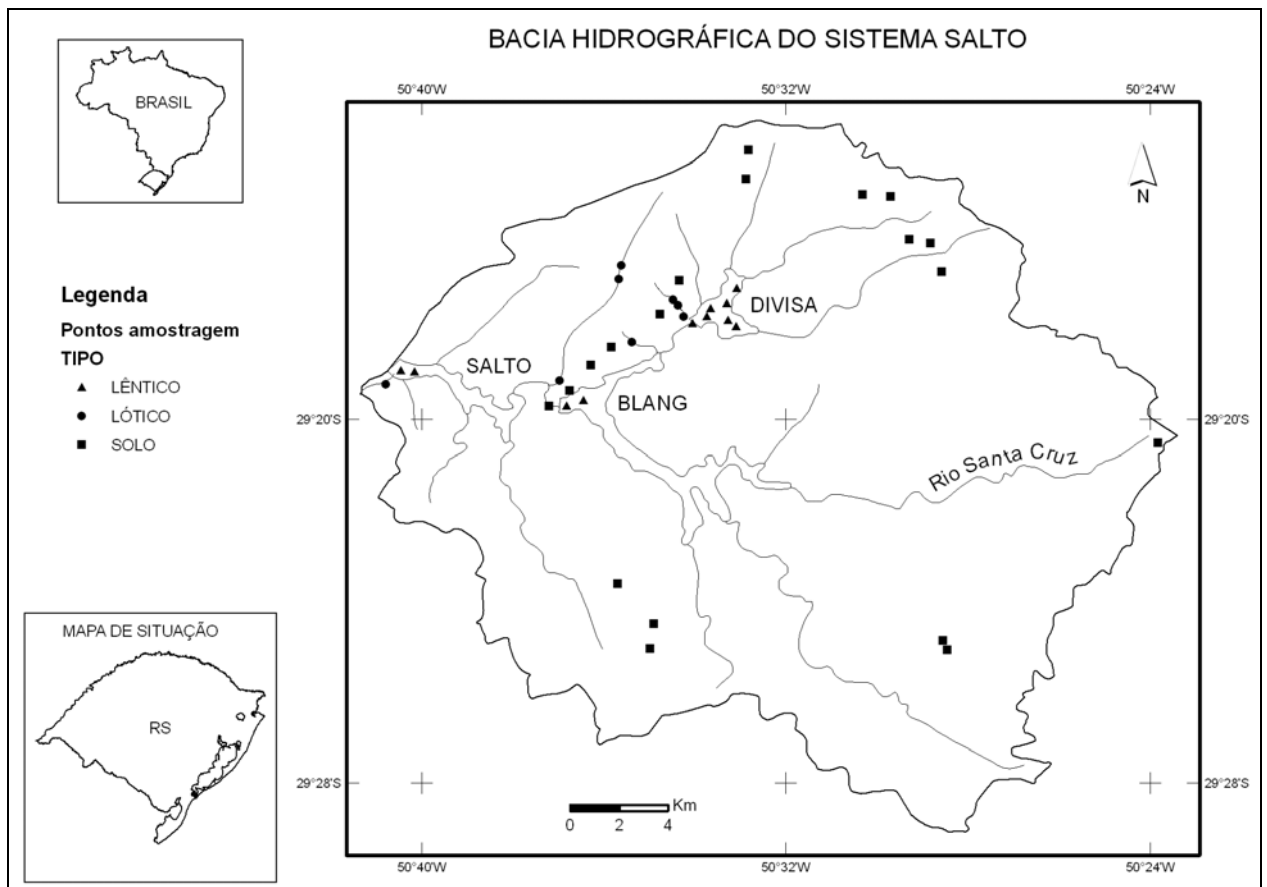


Figura 1: Localização da bacia hidrográfica dos reservatórios Divisa, Blang e Salto e pontos de amostragem

No período compreendido entre 2001 e 2003, as características tróficas dos reservatórios foram oligotróficas à mesotróficas, com baixo crescimento fitoplactônico e limitação da produtividade primária por fósforo (Carvalho *et al.*, 2003).

2.1. AMOSTRAGEM E ANÁLISES

Cerca de vinte sub-amostras da camada superficial (0-20 cm) do solo foram coletadas com trado holandês e homogeneizadas de forma a compor amostras compostas em cada uma das 19 áreas selecionadas para caracterizar os principais usos do solo na bacia hidrográfica (campo, pastagem, mata nativa, florestamento e agricultura).

Nos tributários, por se tratarem de cursos de água rasos, foram coletadas diretamente amostras de água superficial e sedimento de fundo em frascos de polietileno. Nos mesmos

pontos, foram também efetuadas medições de vazão com micro-molinete e coleta de água para análise de sedimentos em suspensão. Neste caso, foram incluídas drenagens sob influência de estradas (mata nativa e florestamento), banhado e mistura de usos (misto). Tributários sob influência de áreas agrícolas não foram amostrados por serem pequenas, distante das drenagens e esparsas as ocorrências.

Nos reservatórios, a amostragem de sedimentos superficiais de fundo foi realizada por meio de draga *Eckman* no eixo central da barragem. Os períodos de amostragem são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Número de pontos e período de amostragem nos tributários, reservatórios e solos

Amostragem	n	Estação	Período
Tributários (Lótico)	8	Primavera e Verão	08, 09, 10/2002 e 02, 03, 04/2003
Reservatórios (Lêntico)	11	Verão	01/2003
Solos	19	Verão	03/2003

2.1.1. Preparação das amostras

Amostras de solo e sedimento aquático tiveram pré-tratamento distinto. As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas em malha de 1 mm previamente à análise química, conforme Tedesco *et al.* (1995). Nos sedimentos lóticos, a presença de quantidades muito variáveis de partículas grosseiras, que propiciam efeito de matriz, resulta na recomendação de que a fração fina ($F < 63\mu\text{m}$) seja concentrada para análise química do sedimento, tanto de elementos-traço (Horovitz, 1991) quanto de nutrientes (Mudroch & Azcue, 1995).

Em sedimentos aquáticos, a seleção granulométrica para análise química não se faz necessária quando o d_{50} (diâmetro abaixo do qual se encontram pelo menos 50% das partículas) for inferior a $63\mu\text{m}$. Caso contrário, a minimização do efeito de matriz pode ser obtida separando fisicamente o intervalo de interesse ou, menos indicado, utilizando fatores de correção do efeito de matriz. Também para efeito de comparação entre amostras de naturezas distintas, é mais indicado que as análises químicas sejam realizadas numa mesma fração granulométrica e, preferencialmente, no intervalo que concentra os maiores teores dos elementos investigados (Horovitz, *op cit.*).

As concentrações de CT, NT, PT e PD foram avaliadas no sedimento natural e em três intervalos granulométricos distintos, incluindo agregados ($465 - 31\mu\text{m}$ ou F 465), silte grosso (63

- 31 μm ou F 63) e silte médio a argila ($< 31 \mu\text{m}$ ou F 31). A separação foi realizada por peneiramento a úmido, em peneira inerte de PVC com malha de nylon, e secos em estufa em temperatura inferior a 40°C.

Conforme Franzen *et al.* (a ser publicado), a análise de variância sobre os resultados do fracionamento físico demonstrou que, em ambos os ambientes, o sedimento natural apresentou a maior média de PD, a F 63 mostrou maior média de CT e a F 31 obteve os maiores teores de PT. A variável NT evidenciou comportamento distinto entre os ambientes estudados, com as maiores médias nas frações F 465 e F 31 dos ambientes lântico e lótico, respectivamente.

Neste trabalho, os teores em sedimentos dos ambientes lótico e lântico são apresentados através de médias das determinações nas frações: F 31 (silte médio a argila) para PT e NT, F 63 (silte grosso) para CT, e no sedimento natural para PD, devido às maiores médias que essas frações apresentaram nos sedimentos do Sistema Salto. Como o contraste entre as médias de NT nas frações F 465 e F 31 do ambiente lântico não foi significativo (Franzen *et al.*, a ser publicado), optou-se pela F 31 em ambos os ambientes.

2.1.2. Granulometria

Foi empregado o método da distribuição granulométrica por peneiramento, efetuado a partir de 200 g de amostra. As partículas maiores que 63 μm foram peneiradas em intervalos de meio phi (ϕ) e a fração inferior a 63 μm (silte + argila) foi determinada pelo método da pipetagem. A individualização do percentual da fração silte + argila foi adotada nos casos em que a fração de finos foi superior a 5 % do peso total da amostra.

2.1.3. Análise de Sólidos Suspensos

Foi utilizado o método gravimétrico, em que as partículas suspensas são coletadas na superfície, filtradas e submetidas à secagem a 60°C. O conteúdo de sólidos suspensos (SS) é obtido pela diferença de peso do papel seco antes e depois da filtração (Standard, 1999).

2.1.4. Análises Químicas

Os procedimentos para preservação de amostras e análises em água seguiram as recomendações listadas em Standard (1999). A Tabela 2 apresenta as metodologias empregadas nas análises de água. As técnicas analíticas utilizadas nas determinações de PD, NT e CT em sedimentos se encontram detalhadas em Tedesco *et al.* (1995).

Tabela 2: Metodologias empregadas nas análises em água

PARÂMETRO	MÉTODO
PTD	Digestão ácida (HNO ₃ -H ₂ SO ₄) e determinação com SnCl ₂ .2H ₂ O
NTD	Digestão Macro-Kjeldahl e determinação titulométrica
CTD	Infravermelho, Analisador V CSH Shimadzu
NO ₃ , SO ₄	Cromatografia Iônica
DBO ₅	5 dias a 20°C
Turbidez	Nefelométrico, Turbidímetro Micronal (B250)

Onde: PTD, NTD e CTD – Fósforo total, nitrogênio Kjeldahl total e carbono total dissolvidos; NO₃ – Nitrato; SO₄ – Sulfato; DBO₅ – Demanda biológica de oxigênio.

Em solos e sedimentos, PT e NT foram extraídos em uma única digestão a 350-375°C, com H₂O₂, H₂SO₄ e mistura de digestão com Cu e Se (Tedesco *et al.*, 1995). O PT foi determinado pelo método vanado-molibdofosfórico e a leitura feita em espectrofotômetro a 420 nm, de acordo com Malavolta *et al.* (1997).

O fósforo disponível (PD) foi analisado pelo método Mehlich I (HCl 0,05 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol.L⁻¹), e a determinação feita com adição dos reagentes P-B (molibdato de amônio) e P-C (ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico, sulfito de sódio e metabissulfito de sódio), sendo a leitura feita em espectrofotômetro a 660 nm (Tedesco, *op cit.*).

O conteúdo de carbono orgânico total (CT) foi estimado pelo método de combustão úmida de Walkley-Black, que se baseia na oxidação com dicromato de potássio em meio ácido e aquecimento externo até 150°C. A matéria orgânica (MO) também foi determinada por digestão úmida (Tedesco, *op cit.*).

2.1.5. Análise Estatística

Os dados obtidos foram analisados através de estatística descritiva (média, mediana e percentis).

3. RESULTADOS

3.1. FONTES DIFUSAS E PONTUAIS DE NUTRIENTES

As fontes difusas de nutrientes para os cursos de água e reservatórios são aqui representadas pelos solos, escoamento superficial e sedimentos (suspensão e leito) dos tributários,

representando os usos do solo na bacia vertente. Como fontes pontuais, se destacam a área urbana e a carga interna de nutrientes armazenada no sedimento de fundo dos reservatórios.

3.1.1. Distribuição granulométrica

A Figura 2 apresenta curvas granulométricas representativas das amostras de solo, sedimento de fundo dos tributários (lótico) e dos reservatórios (lêntico). Solos e sedimentos lóticos apresentaram d_{50} menor que 0,250 mm (areia média), enquanto nos sedimentos lênticos, o d_{50} é formado por partículas inferiores a 0,063 mm (areia muito fina).

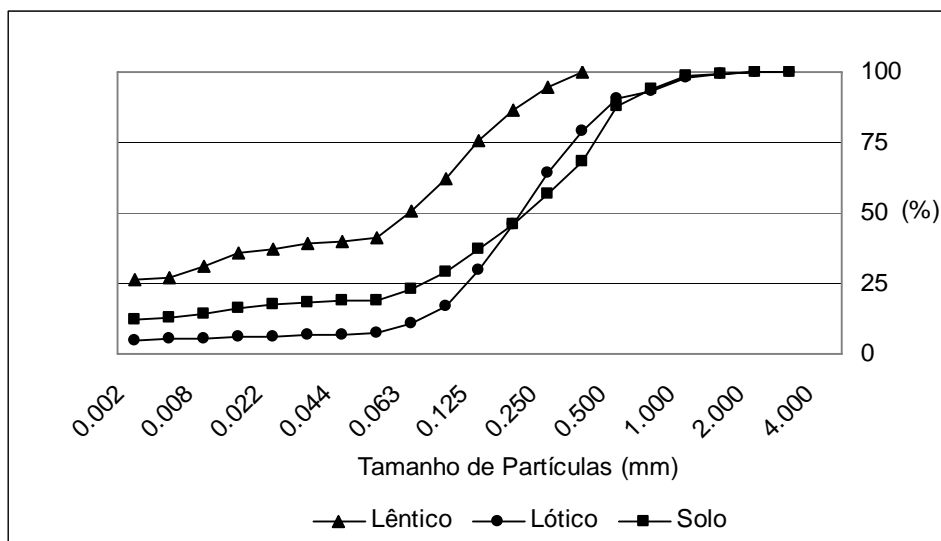


Figura 2: Distribuição do tamanho de partículas em solos e sedimentos de fundo de tributários e dos reservatórios (modificado de Franzen *et al.*, 2004b)

3.1.2. Solos e *background*

Solos coletados em áreas ocupadas por mata nativa (MA) e campo (CA) seriam os mais indicados para estimativa do nível de *background* natural na área de estudo, uma vez que a MA corresponde ao ecossistema nativo e preservado da ação antrópica, e o CA ocupa a maior parte da área drenada. Entretanto, como os nutrientes são elementos não conservativos e sujeitos às variações sazonais de cobertura vegetal e ação biológica, a estimativa do nível de *background* deve ser vista como referência na identificação de incrementos antrópicos apenas para PT, devido à sua elevada afinidade com a fase sólida e importância das formas inorgânicas.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os teores de matéria orgânica (MO) e nutrientes (PT, NT e PD) em solos representantes dos usos: MA, CA, florestamento (FO), pastagem (PA) e agricultura (AG).

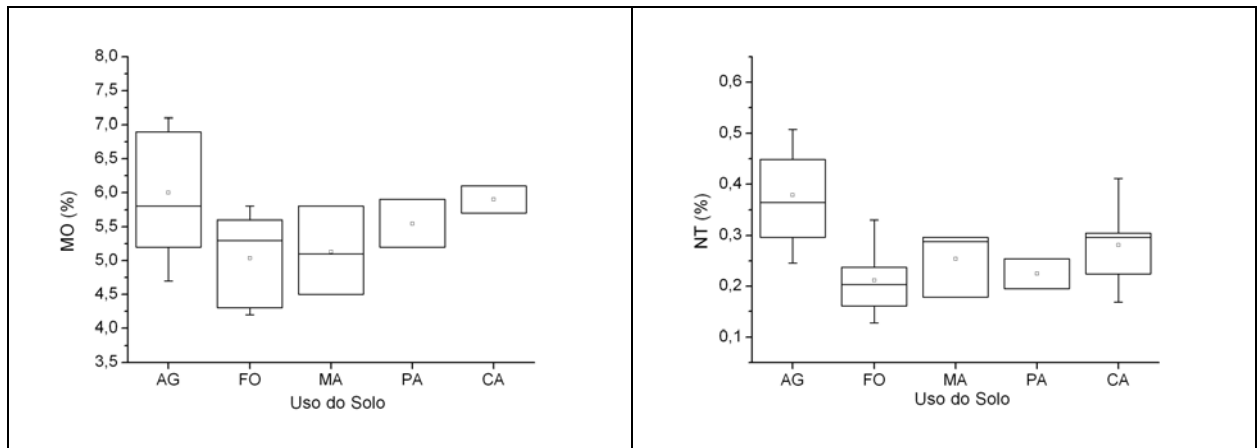


Figura 3: Níveis de matéria orgânica (MO) e nitrogênio total (NT) em solos, por uso do solo. AG- agricultura; CA- campo; FO-florestamento; MA-mata nativa; PA- pastagem.

Os percentis de 25 e 75%, a média (ponto) e a mediana (divide as colunas) demonstram a distribuição dos teores obtidos em cada uso do solo. Em relação ao teor de MO, a AG apresenta a maior mediana, com média de 6%; FO e MA demonstraram níveis médios equivalentes (em torno de 5 %), embora a mediana seja maior em FO; e as áreas de CA apresentaram níveis médios levemente superiores à PA. Teores médios de MO acima de 5 % em todos os usos do solo podem ser considerados altos, mas estão de acordo com a classe dos Cambissolos Húmicos localizados em região de altitude.

De acordo com Streck *et al.* (2002), os Cambissolos Húmicos típicos são alumínicos, extremamente ácidos, com alto teor de argila e ricos em MO, o que se deve ao ambiente de alta pluviosidade e baixa temperatura, que favorece a acumulação de MO e impõe a esses solos melhores opções para fruticultura de clima temperado, silvicultura e pastagem.

As concentrações médias de NT se mostraram efetivamente maiores em AG (0,38 %) do que em CA (0,28 %) e MA (0,25 %), cujos valores podem ser considerados naturais, enquanto que em FO os teores de NT se apresentam relativamente inferiores (0,21 %), provavelmente em função da demanda exercida pelas florestas plantadas.

Com relação ao PT, as áreas de CA apresentaram o menor teor médio ($399,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dentre os usos do solo; MA ($664,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), PA ($642,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e FO ($592,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

demonstraram níveis médios semelhantes e, da mesma forma que NT, levemente inferiores em FO. Considerando que os solos mais indicados para serem utilizados na estimativa do nível de *background* natural de PT na área de estudo seriam MA e CA, o intervalo compreendido entre $600 \pm 100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ poderia ser considerado como a faixa de *background* natural para os solos da região. Valores acima de $700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ são encontrados apenas em solos de AG, com média de $896,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 5), devido aos altos níveis de fertilizantes utilizados nas lavouras.

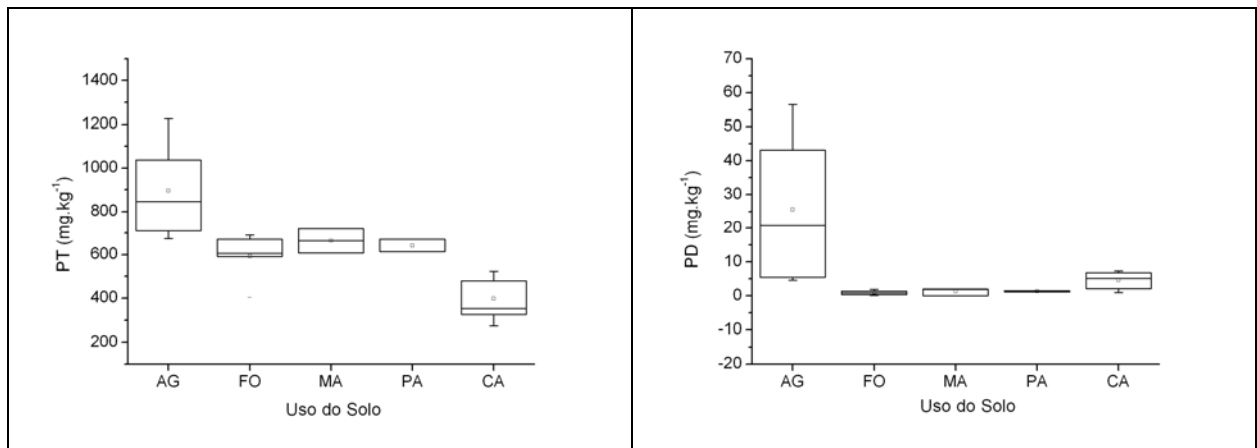


Figura 4: Níveis de fósforo total (PT) e disponível (PD) em solos em solos, por uso do solo. AG- agricultura; CA- campo; FO-florestamento; MA-mata nativa; PA- pastagem.

Os valores médios de PD em solos da região são de $4,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em áreas de CA; $1,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em PA e MA; $0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em FO e $25,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em áreas cultivadas, o que demonstra o grande incremento do risco potencial de liberação de P das áreas ocupadas com agricultura. As variações dos teores de PD em solos também podem ser visualizados na Figura 6, que demonstra níveis naturais inferiores a $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, contrastando com áreas cultivadas onde os valores médios são 5 vezes superiores ($25,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Devido à baixa fertilidade natural dos solos na região, os acréscimos aos teores de nutrientes nas áreas cultivadas estão relacionados com a adição de fertilizantes, que são utilizados em grandes quantidades nas culturas de batata, couve e alho. De acordo com Lopes *et al.* (2005), a bacia hidrográfica do Sistema Salto foi caracterizada por baixo risco de contribuição de P em decorrência do tipo de uso do solo predominante na bacia, representado por CA e explorado com pecuária extensiva.

3.1.3. Sedimentos em suspensão nos tributários

Na Tabela 3 são apresentadas área de drenagem, descarga líquida (Q) e descarga sólida (Dss) dos pontos amostrados nos tributários. A descarga líquida média dos tributários esteve compreendida entre $0,421 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $0,018 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ na primavera e entre $0,108 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $0,003 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ no verão (Tabela 3).

Tabela 3: Área de drenagem e médias sazonais de descarga líquida e sólida em suspensão nos tributários

Usos do Solo	Área de drenagem (km^2)	Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)		Dss ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	
		Primavera	Verão	Primavera	Verão
Misto	15,7	0,421	0,082	0,166	0,059
Campo	0,5	0,022	0,003	0,030	0,004
Banhado	1,4	0,025	0,023	0,016	0,020
Estrada e Florestamento	0,7	0,018	0,003	0,008	0,004
Florestamento	0,2	0,018	0,003	0,005	0,003
Estrada e Mata nativa	6,0	0,175	0,108	0,042	0,073
Mata nativa	6,6	0,175	0,108	0,058	0,058
Urbano	0,1	0,036	0,007	0,013	0,078

Onde: Q – Vazão líquida; e Dss – Descarga sólida em suspensão.

A descarga sólida em suspensão (D_{SS}) esteve compreendida entre $0,166 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,005 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ na primavera, e entre $0,078 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,003 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ no verão (Franzen *et al.*, 2004b). A tendência geral é de maior descarga sólida no período da primavera, em função do período chuvoso, que propicia maior aporte de sedimentos oriundos da bacia vertente (Tabela 3).

Na Figura 5 são apresentadas concentrações de SS nos períodos de primavera e verão, demonstrando valores invariavelmente maiores no verão, o que confirma o efeito de diluição ocorrido na primavera, devido às maiores vazões dos tributários (Tabela 3). As maiores concentrações de sedimentos em suspensão (SS) se deram em área de CA (Figura 5), o que provavelmente se deve ao passo de animais, tendo em vista que as áreas de CA são utilizadas para pecuária. Salienta-se que as coletas de SS foram realizadas em tempo seco e que os valores foram inferiores aos que seriam obtidos caso as coletas tivessem sido realizadas durante eventos de chuva.

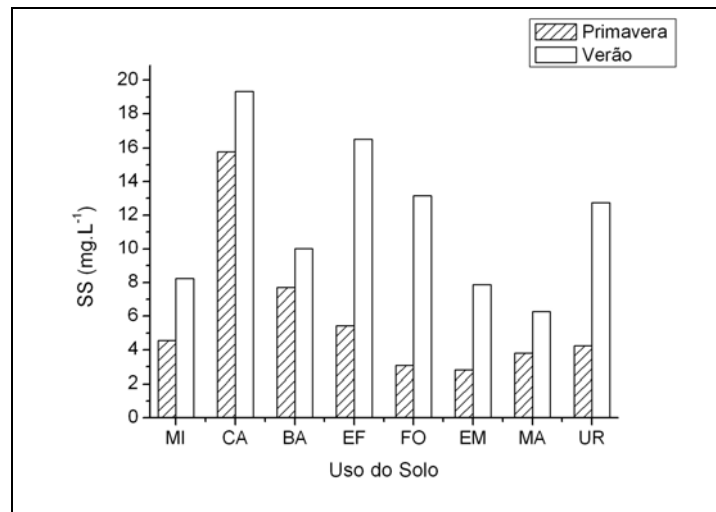


Figura 5: Sedimentos em suspensão (SS) em tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo. MI- misto; CA- campo; BA- banhado; EF- estrada com florestamento; EM – estrada com mata nativa; FO- florestamento; MA- mata nativa; UR- urbano.

Pontos amostrados em áreas de banhado (BA), estrada em mata nativa (EN) e UR demonstraram maior descarga sólida no verão, devido ao aumento das concentrações de SS, em função da intensificação do uso do solo (camping e casas de veraneio). Apesar da tendência de maior D_{SS} na primavera, de maneira geral, foi pequeno o aporte de SS proveniente dos tributários que chegam aos reservatórios, em função do relevo suave e dos usos do solo.

3.1.4. Aspectos da qualidade da água e transporte de nutrientes nos tributários

Durante o período amostrado, os tributários apresentaram águas de boa qualidade, de acordo com a Tabela 4, que expõe valores mínimos de oxigênio dissolvido (OD), o intervalo de pH e os valores máximos de turbidez, nitratos (NO_3), sulfatos (SO_4) e demanda biológica de oxigênio (DBO_5), obtidos nos tributários e comparação com os limites estabelecidos para as classes 1 e 2 da Resolução Conama 357/ 2005.

Os tributários apresentaram águas com elevada concentração de OD, pH em torno da neutralidade e baixa turbidez (exceto na área de CA). As baixas concentrações de NO_3 , SO_4 e DBO_5 são indicativas de águas isentas de contaminação por efluentes domésticos. A movimentação de veículos nas estradas e áreas de FO demonstrou influência sobre a qualidade da água através da turbidez, porém esta foi ainda maior nas áreas de CA utilizadas para pecuária.

Tabela 4: Parâmetros de qualidade da água em tributários do Sistema Salto e comparação com os limites das classes 1 e 2 da Resolução CONAMA N.357 / 2005

Parâmetro	OD	Turbidez	pH	NO ₃	SO ₄	DBO ₅
Classe 1	> 6,0	40,0	6,0 - 9,0	10,0	250,0	3,0
Classe 2	> 5,0	100,0	6,0 - 9,0	10,0	250,0	5,0
Campo	6,60	70,60	6,33 - 6,83	0,06	2,05	1,60
Misto	6,60	7,40	7,17 - 7,86	0,51	1,77	1,80
Mata Nativa	6,40	6,80	7,06 - 7,37	2,17	0,67	2,40
Florestamento	6,40	19,00	6,66 - 7,37	0,52	0,69	2,80
Estrada	6,50	22,20	6,92 - 7,57	0,55	0,96	2,30
Urbano	6,60	10,90	7,30 - 7,55	0,21	0,99	1,80
Banhado	5,80	15,80	6,72 - 7,58	0,25	0,80	1,38

Onde: OD - Oxigênio dissolvido; NO₃ - Nitrato; SO₄ - Sulfato; e DBO₅ - Demanda biológica de oxigênio (mg.L⁻¹) e Turbidez (UNT).

A condutividade elétrica da água (14 - 37 $\mu\text{S.cm}^{-1}$) apresentou características de águas doces e o intervalo de temperaturas observado (8,3 - 23,9 °C) evidencia o contraste acentuado entre o final do inverno e o verão.

As figuras 6 a 8 apresentam os teores de nutrientes dissolvidos (CTD, NTD e PTD) em tributários do Sistema Salto, nos períodos de primavera e verão, onde se pode observar que as maiores médias de CTD foram encontradas na primavera, em função da lavagem de encostas.

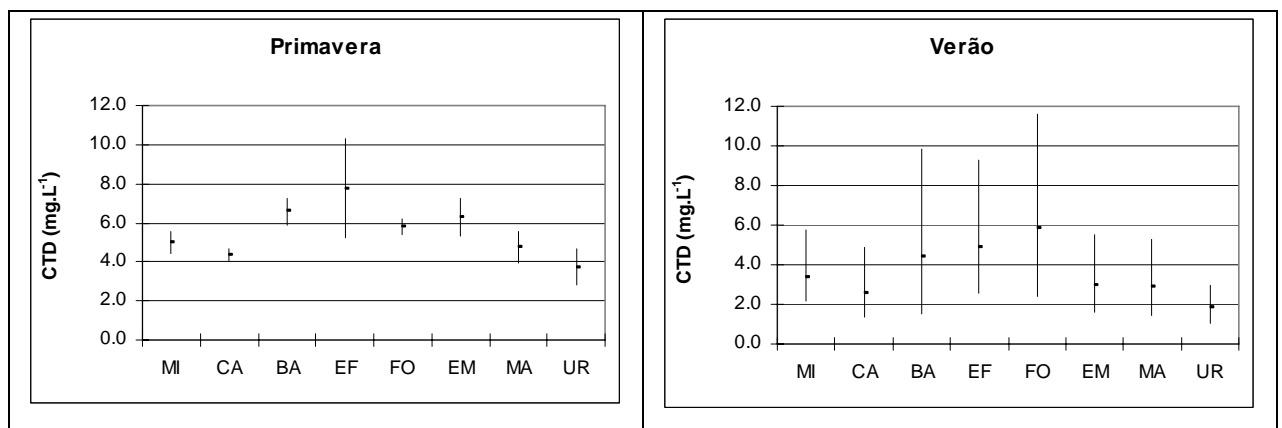


Figura 6: Carbono total dissolvido (CTD) nos tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo: MI- misto; CA- campo; BA- banhado; EF- estrada com florestamento; EM – estrada com mata nativa; FO- florestamento; MA- mata nativa; UR- urbano.

As concentrações de CTD e NTD foram maiores em tributários sob influência de EF e no próprio FO, que favorece o acúmulo de material orgânico particulado na forma de galhos, folhas e acículas (caso do pinus) em função do corte, resultando em maiores teores de CTD em áreas de FO do que em MA.

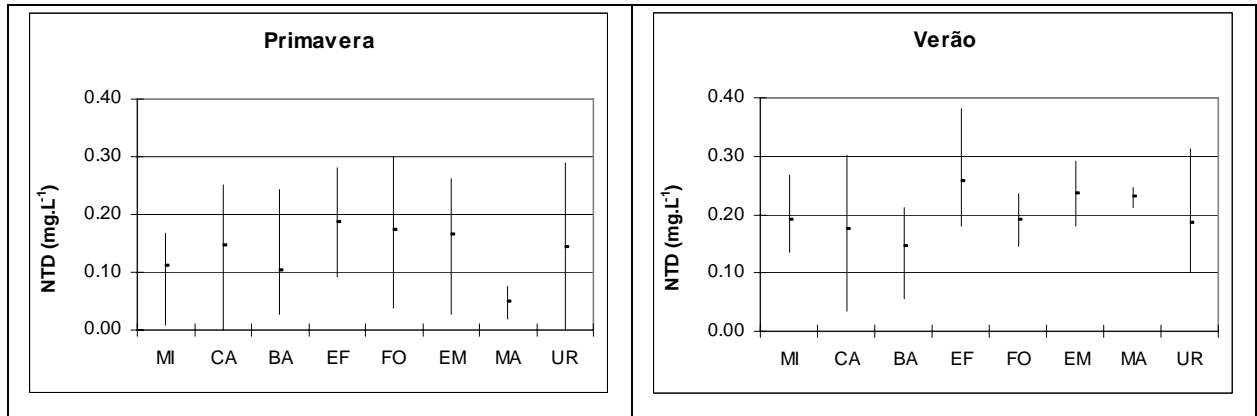


Figura 7: Nitrogênio total dissolvido (NTD) nos tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo: MI- misto; CA- campo; BA- banhado; EF- estrada com florestamento; EM – estrada com mata nativa; FO- florestamento; MA- mata nativa; UR- urbano.

Atributos como NTD e CTD são, em parte, dependentes da atividade microbiana, acelerada durante os períodos de maior temperatura e umidade. O NTD apresentou maiores médias e picos no verão, especialmente em usos como EF, FO, EM e MA. Convém ressaltar que o N não foi considerado nutriente limitante, pois se encontra em excesso em relação ao P.

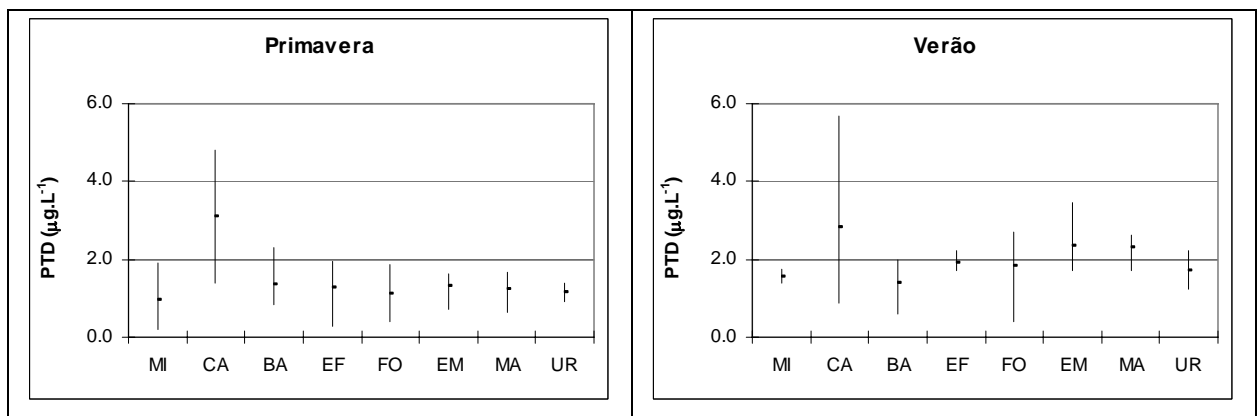


Figura 8: Fósforo total dissolvido (PTD) nos tributários, nos períodos de primavera e verão, por uso do solo. MI- misto; CA- campo; BA- banhado; EF- estrada com florestamento; EM – estrada com mata nativa; FO- florestamento; MA- mata nativa; UR- urbano.

O PT apresentou concentrações muito baixas no período amostrado, com médias abaixo do limite de detecção ($3 \mu\text{g.L}^{-1}$) do método (Standard, 1999). As maiores médias em torno de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ocorreram em área ocupada por CA (Figura 8), coincidindo com o uso em que se verificou maiores concentrações de SS e turbidez. Os valores de PT obtidos ($< 6 \mu\text{g.L}^{-1}$) se encontram abaixo do limite estabelecido para a classe 1 em tributários diretos ($25 \mu\text{g.L}^{-1}$) e ambientes lênticos ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$), pela Resolução Conama 357 / 2005.

As maiores concentrações de NTD e CTD em tributários de FO demonstram que as florestas plantadas alteram os níveis energéticos do ecossistema aquático, podendo ser responsáveis pelo aumento do aporte desses nutrientes nos reservatórios e aumentando a susceptibilidade do ecossistema aquático em relação à eutrofização.

3.1.5. Influência dos usos do solo sobre os teores de nutrientes em sedimentos de fundo dos tributários e reservatórios

Na Tabela 5 são expostos os teores médios dos nutrientes analisados nos sedimentos dos ambientes lótico e lêntico. Em relação ao PT, as concentrações para os diferentes usos do solo se situaram entre $738,5 - 1233,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pelos motivos anteriormente expostos, os teores obtidos em MA e CA são utilizados para estimar o intervalo de *background* natural de PT, situado entre $800 \pm 100 \text{ mg.kg}^{-1}$ nos sedimentos concentrados na $F < 31 \mu\text{m}$ desta região. Os teores de PT nos sedimentos de ambiente lêntico são predominantemente mais elevados, se comparados ao ambiente lótico, onde há menores porcentagens de argila e MO.

Naturalmente, os teores de PT, NT e CT são mais elevados no ambiente lêntico do que no lótico, porque o sedimento do ambiente lêntico armazena parte da produção de biomassa que vem a decantar ao término do seu ciclo de vida, o que contribui para a acumulação desses nutrientes. Os teores efetivamente maiores de PD no ambiente lêntico podem ocorrer em função do aumento da produção autóctone e das condições redutoras do hipolímnio.

Em relação aos usos do solo, os tributários que apresentam as menores concentrações de PT são aqueles representados por mata nativa e campo natural. Os maiores teores de PT, NT e CT foram encontrados no tributário representante de BA, que é naturalmente enriquecido em nutrientes. Apesar disso, PD não acompanha esta tendência, demonstrando que este ambiente não precisa ser considerado como de potencial risco para liberação de PD. Foram observados teores

de PD abaixo de 10 mg.kg^{-1} em todos os tributários, exceto no uso urbano, demonstrando que este uso apresenta o maior potencial para liberação de P.

Tabela 5: Teores médios de fósforo e nitrogênio total (PT, NT), carbono orgânico total (CT) e fósforo disponível (PD) em sedimentos lóticos e lênticos

Origem	Fonte	n ¹	PT ²	NT ²	CT ³	PD ⁴
Lótico	Campo	4	798,79	0,47	6,93	9,49
	Misto	4	871,72	0,28	3,81	8,31
	Mata Nativa	4	738,46	0,12	1,42	9,91
	Florestamento	4	978,08	0,37	5,68	8,49
	Estrada	8	930,73	0,18	1,92	5,58
	Urbano	4	1029,62	0,16	1,92	11,99
	Banhado	4	1233,36	0,49	8,68	4,95
Lêntico	Divisa	7	1133,27	0,45	7,69	19,60
	Blang	2	1351,27	0,28	9,17	21,63
	Salto	2	1281,65	0,36	7,40	30,31

Onde: PT, PD – Fósforo total e disponível (mg.kg^{-1}) e NT, CT - Nitrogênio Kjeldahl total e Carbono orgânico total (%); ¹n – Número de amostras; ² Fração $\leq 31 \mu\text{m}$; ³ Fração entre 63-31 μm ; e ⁴ Fração total (natural).

Os valores de PT e NT em sedimentos dos ambientes lênticos do Sistema Salto podem ser considerados intermediários se comparados aos níveis baixo e severo do *Sediment Quality Guideline of Ontario* (Canadian, 1993), ou elevados, quando comparados aos níveis de PT encontrados em outros sistemas lênticos como *Wind Lake* (644 mg.kg^{-1}) e *Slapton Lay* (1200 mg.kg^{-1}), ambos citados como eutróficos em Owens & Walling (2002).

4. CONCLUSÕES

Os elevados teores de matéria orgânica e nutrientes nos sedimentos de fundo do Sistema Salto não significam, necessariamente, que sejam elevadas as concentrações de fósforo disponível nesses ambientes, tampouco em suas águas. As contribuições de sedimentos em suspensão, nutrientes dissolvidos e no sedimento de fundo de tributários demonstraram que as fontes externas, difusas e pontuais, não são tão significativas quanto à própria carga interna representada pelo sedimento de fundo dos reservatórios, que apresentaram elevadas concentrações de PD.

Os usos do solo contribuíram para a qualidade da água dos reservatórios, pois a maior parte da bacia hidrográfica foi constituída por CA, MA e FO. Entretanto, foram observados incrementos de NT e CT em áreas de FO, o que pode aumentar a susceptibilidade do ecossistema aquático em relação à eutrofização, uma vez que se houver fosfato dissolvido em excesso, poderá haver aumento da produtividade primária.

A produção de sedimentos na bacia é baixa, em função do relevo suave ondulado, o que colabora para uma contribuição restrita das fontes externas. Além disso, os usos de maior concentração de nutrientes, UR e AG, ocupam áreas isoladas e pouco expressivas na bacia vertente.

Ao que tudo indica, uma eventual fertilização das águas poderia ser desencadeada caso houvesse circulação da água hipolimnética, levando o PD dos sedimentos para as camadas superiores da coluna de água, ou pela abertura da comporta de fundo do reservatório mais à montante, ocasionando a exportação de nutrientes do hipolímnio para os reservatórios à jusante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento do Projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOSTRÖM, B.; ANDERSEN, J.M.; FLEISCHER, S.; JANSSON, M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 170, p. 229-244.

CANADIAN sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. 1993. Hull: National Guidelines and Standards Office.

CARVALHO, E.N.; CYBIS, L.F.; YUNES, J.S.; MERTEN, G.H; FRANZEN, M. 2003. O fósforo como um elemento limitante do crescimento fitoplanctônico nos reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétricas (RS). **Anais... IX Congresso Brasileiro de Limnologia**, Juiz de Fora, MG, 2003.

CHISTOPHORIDIS, C. & FYTIANOS, K. 2006. Conditions affecting the release of phosphorus from surface lake sediments. **J. Environ. Qual.** 35: 1181-1192.

CONAMA. **Resolução n. 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, e dá outras providências. Brasília. 23 p.

CONTE, S.M.; RABELO, I.M.M.; GIORDANI, A.T.; DEWES, W. 2000. Ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* nas bacias hidrográficas dos rios dos Sinos e Caí, Rio Grande do Sul, Brasil. **Anais...** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. 1990. **Lake and reservoir restoration guidance manual**. 2nd ed. Washington. 326 p.

ESTEVES, F. de A. 1998. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência. 602 p.

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; CARVALHO, E. 2004a. Possíveis causas de disponibilização de fósforo nos reservatórios do Sistema Salto (RS). *In: Anais...* I Simpósio Ecologia de Reservatórios, Avaré (SP).

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; CARVALHO, E. 2004b. Algae blossom in reservoirs: the sediment quality importance. *In: Anais...* VII Simposio Internazionale di Ingegneria Sanitaria Ambientale, 2004, Taormina, Italia.

FRANZEN, M.; CYBIS, L.A.; MERTEN, G.H. Fracionamento físico de carbono, nitrogênio e fósforo em sedimentos de fundo de ambientes aquáticos lênticos e lóticos do Sistema Salto (RS). [A ser publicado].

HOROWITZ, A. J. 1991. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2ª Edition, Lewis Publishers Inc., 136 p.

LOPES, F.; HELFER, F.; MERTEN, G.; RISSO, A.; CYBIS, L.A.; FRANZEN, M. 2003. Determinação de um índice de fósforo numa bacia hidrográfica através de técnicas de geoprocessamento. **Anais...** XXIX Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, Ribeirão Preto, SP, 2003.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. de. 1997. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Potafos. 319 p.

MOORE, P.A.; REDDY, K.R. & GRAETZ, D.A. 1991. Phosphorus geochemistry in the sediment-water column of a hypereutrophic lake. **J. Environ. Qual.** 20: 869-875.

MUDROCH, A.; AZCUE, J.M. 1995. **Manual of aquatic sediment sampling**. Boca Raton: Lewis, 218 p.

OWENS, P.N. & WALLING, D.E. 2002. The phosphorus content of fluvial sediment in rural and industrialized river basins. **Water Research**, 36: 685-701.

REYNOLDS, C.S. & DAVIES, P.S. 2001. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: A British perspective. **Biol. Rev. Camb. Philos. Soc.** 76: 27-64.

RYDIN, E. 2000. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. **Wat. Res.** 34 (7): 2037-2042.

STANDARD methods for examination of water and wastewater. 1999. 20th ed. Washington: American Public Health Association.

STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. DO; SCHNEIDER, P. 2002. **Solos do Rio Grande do Sul**. 1 ed. Porto Alegre: EMATER/RS; UFRGS. 107 p.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. *et al.* 1995. **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre, Departamento de Solos da UFRGS. 174 p. (Boletim Técnico de Solos, 5).

TOLEDO, L.G. DE & FERREIRA, C.J.A. 2000. Impactos das atividades agrícolas na qualidade da água. **Revista plantio direto**, 58, p. 21-27.

TUNDISI, J.G.; VANNUCCI, D. (Ed.). 2001. **Planejamento e gerenciamento de lagos e represas**: uma abordagem integrada ao problema de eutrofização. São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia. 385 p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. DESA, UFMG. 1996.

WETZEL, R.G. 1993. **Limnologia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

WILDNER, W; ORLANDI F°, V.; GIFFONI, L.E. Excursão virtual aos Aparados da Serra – RS/SC: Aspectos geológicos e turísticos dos cânions Itaimbezinho e Fortaleza. CPRM, 2004. *In*: <http://www.cprm.gov.br/Aparados/index.htm>

WÜEST, A. & LORKE, A. 2003. Small scale hydrodynamics in lakes. **Annu. Ver. Fluid Mech.**, 35:373-412.

CAPÍTULO 3. CIRCULAÇÃO DA ÁGUA HIPOLIMNÉTICA NO RESERVATÓRIO DIVISA DO SISTEMA SALTO (RS)

Franzen, M.; Cybis, L. A.; Merten, G.H.

RESUMO - Os reservatórios em cascata, Divisa, Blang e Salto, integram o Sistema Salto de Hidrelétricas, localizado no município de São Francisco de Paula, Rio Grande do Sul (Brasil). A ocorrência de uma floração de algas tóxicas no verão de 1999, originada no Blang, atingiu captações de água de seis municípios à jusante e demandou medidas especiais para o tratamento da água. Este fato motivou a investigação das possíveis fontes de nutrientes, especialmente o fósforo, identificado como nutriente limitante. Situados numa região de nascentes e clima subtropical úmido, esses reservatórios apresentaram características oligotróficas à mesotróficas no período compreendido entre 2001 e 2003. A investigação das possíveis causas para a fertilização das águas, levou em consideração fontes externas (principalmente difusas) e a fonte interna representada pelo sedimento de fundo, orgânico e rico em nutrientes. Elevadas concentrações de fósforo dissolvido no hipolímnio e a presença de fósforo disponível em excesso no sedimento de fundo, indicaram que esta poderia ser uma fonte significativa de nutrientes para a fertilização das águas. Como a referida floração ocorreu num período em que, normalmente, se desenvolve estratificação em corpos de água relativamente profundos, este trabalho teve como objetivos caracterizar a estratificação físico-química da coluna de água e investigar a possibilidade de circulação da água hipolimnética na condição estratificada. Para tal, foram obtidos perfis verticais de parâmetros que indicam a ocorrência de estratificação da coluna de água (temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e potencial redox), teores de fósforo total dissolvido e turbidez, da superfície ao hipolímnio, além de clorofila-a na zona fótica. A possibilidade de circulação da água hipolimnética foi investigada através de batimetria e números adimensionais que refletem a estabilidade do corpo de água estratificado. Resultados indicam que, sob estratificação, a circulação da água hipolimnética dificilmente ocorreria, pois somente eventos climáticos extremos provocariam ventos capazes de inverter a massa líquida. A circulação de águas metalimnéticas, contudo, seria uma possibilidade mais provável, já que ventos moderados poderiam induzir afloramento da termoclina. No entanto, a transferência de fósforo do hipolímnio para a coluna de água poderia ser desencadeada pela abertura de comportas de fundo do reservatório à montante, tendo em vista que o procedimento utilizado para regularização das vazões aumenta o risco de proliferação de algas nos reservatórios situados à jusante, especialmente se isto ocorrer em período de estiagem.

Palavras-chave: limnologia física, reservatórios em cascata, fósforo, floração de algas.

ABSTRACT - The Divisa, Blang and Salto chain of reservoirs form the Salto System of hydroelectric plants, located in Sao Francisco de Paula, Rio Grande do Sul, Brazil. In the summer of 1999, a toxic algae bloom originated at the Blang reservoir, contaminating the water supply reservoirs of six municipalities downstream and required special water treatment methods. This event has motivated the investigation of the possible sources of nutrients, particularly phosphorus, identified as the limiting nutrient. These reservoirs are located in a headwaters

region with a humid subtropical climate, rural land use pattern and low demographic density. In the period between 2001 and 2003, monitoring demonstrated good water quality, with oligotrophic and mesotrophic characteristics. The investigation of the possible causes of water fertilization considered external sources (mainly non-point sources) and the internal source represented by the organic, nutrient-rich bottom sediment. The present work seeks to characterize the physical-chemical stratification of the water column and investigate the possibility of hypolimnetic water circulation under stratified conditions. In order to carry out the study, vertical profiles of parameters that indicate the physical-chemical stratification were obtained, such as temperature, dissolved oxygen and redox potential, in addition to total dissolved phosphorus and turbidity from the surface to the hypolimnion and chlorophyll-a in the photic zone. The circulation of hypolimnetic water has been examined through bathymetry and dimensionless numbers that reflect the stability of the stratified body of water. Results indicate that, under stratification, hypolimnetic water circulation is not likely to occur, because only extreme climate events could generate winds strong enough to invert the liquid mass. The circulation of metalimnetic waters is a more likely possibility, as moderate winds could ascend the thermocline. However, the transfer of dissolved phosphorus from the hypolimnion to the reservoirs downstream could occur when the reservoir bottom gates are open to regulate discharges, which is a frequent occurrence during drought periods.

Keywords: physical limnology, cascade reservoirs, phosphorus, algae bloom.

1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista físico, a susceptibilidade do ecossistema aquático depende de como as substâncias são transportadas e distribuídas dentro do reservatório. Reservatórios represados em leito de rio são considerados como uma transição entre rios e lagos, pois apresentam características hidráulicas de ambos ambientes, lótico e lântico. Nas proximidades do barramento, se tornam mais parecidos com os lagos e sujeitos à mesma ação dos ventos, correntes de densidade e estratificação (Esteves, 1998).

Nos períodos de estratificação, um gradiente de densidades separa em camadas uma água superficial mais quente e leve, sobreposta a outra mais fria e densa, o que confere estabilidade à massa líquida. Trocas verticais entre o hipolímnio e o epilímnio são grandemente reduzidas e os principais movimentos são quase que inteiramente horizontais, ao longo dos contornos de transição de densidade da água (Wüest & Lorke, 2003).

O transporte vertical é facilitado próximo ao sedimento de fundo, em função das correntes de densidade e ondas superficiais, que possibilitam ressuspensão do sedimento e aumento da taxa de difusão de nutrientes dissolvidos para o hipolímnio. A transferência de nutrientes do hipolímnio para as camadas superiores da coluna da água é dificultada, em função da barreira física imposta pela diferença de densidades (Wüest & Lorke, *op cit.*).

As condições meteorológicas podem determinar a ocorrência de estratificação ou mistura, em um determinado intervalo de tempo. A magnitude da incidência do vento e a energia térmica que confere energia potencial à superfície da coluna de água são importantes parâmetros no estudo da circulação, indicando se a tendência da coluna de água é estratificar ou misturar (Imberger, 2001).

Em regiões de clima subtropical, as baixas temperaturas do inverno resultam num regime de circulação caracterizado por mistura. Durante a primavera e o verão, a água superficial é aquecida, podendo desenvolver estratificação em reservatórios relativamente profundos (Wüest & Lorke, 2003). No entanto, a estabilidade do corpo de água estratificado pode ser modificada por variações no fluxo de calor na superfície da água ou pela ação do vento, por isso, as condições meteorológicas podem ser determinantes nos processos de transporte dentro do reservatório.

Apesar da tendência de chuvas bem distribuídas ao longo do ano em regiões de clima subtropical, fenômenos como o El Niño Oscilação Sul (ENOS) podem alterar o padrão de variabilidade da temperatura do ar e, principalmente, da precipitação pluvial. O ENOS é um fenômeno de grande escala, caracterizado por anomalias no padrão de temperatura da superfície do Oceano Pacífico Tropical, que ocorrem de forma simultânea com anomalias no padrão de pressão atmosférica. Na região sul do Brasil, a fase quente do ENOS (El Niño) provoca chuva acima da média durante a primavera e início do verão, e a sua fase fria (La Niña) provoca estiagens nesse mesmo período (Grimm *et al.*, 1996).

Diferentemente dos lagos, os reservatórios são também influenciados pelo regime de operação das barragens, principalmente no que se refere à abertura de comportas de fundo. O procedimento pode ser frequente, já que se destina à regularização de vazões, ou esporádico, onde é razoável supor que o estoque de nutrientes aumente com o passar do tempo. A necessidade de regularização de vazões, nos períodos de déficit hídrico, normalmente acontece no verão das regiões de clima subtropical, período em que os reservatórios também se encontram mais propensos ao supercrescimento de algas e de plantas aquáticas (Wetzel, 1983; Straskraba & Tundisi, 2000).

Os efeitos do regime hidrodinâmico dos ecossistemas aquáticos lênticos e a possibilidade de circulação da água hipolimnética podem ser investigados através de números adimensionais, que caracterizam a estabilidade dinâmica do corpo de água estratificado e possibilitam a previsão de possíveis cenários (Imberger, 2001).

Este trabalho teve como objetivo investigar a possibilidade de circulação da água hipolimnética num reservatório estratificado, tendo como base a batimetria e perfis de estratificação físico-química da coluna de água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ÁREA DE ESTUDO

Os reservatórios Divisa, Blang e Salto foram construídos em cascata, na década de 50, para geração de energia elétrica. Localizados na bacia hidrográfica do rio Caí, município de São Francisco de Paula (RS), o Sistema Salto passou a ter importância estratégica também para regularização de vazões, desde que grande parte da vazão efluente passou a ser transposta para a bacia do rio dos Sinos (Franzen *et al.*, 2004).

A Figura 1 apresenta a situação do Sistema Salto nas bacias hidrográficas dos rios Caí e Sinos, o contorno da bacia hidrográfica antes da transposição e a localização dos pontos de amostragem.

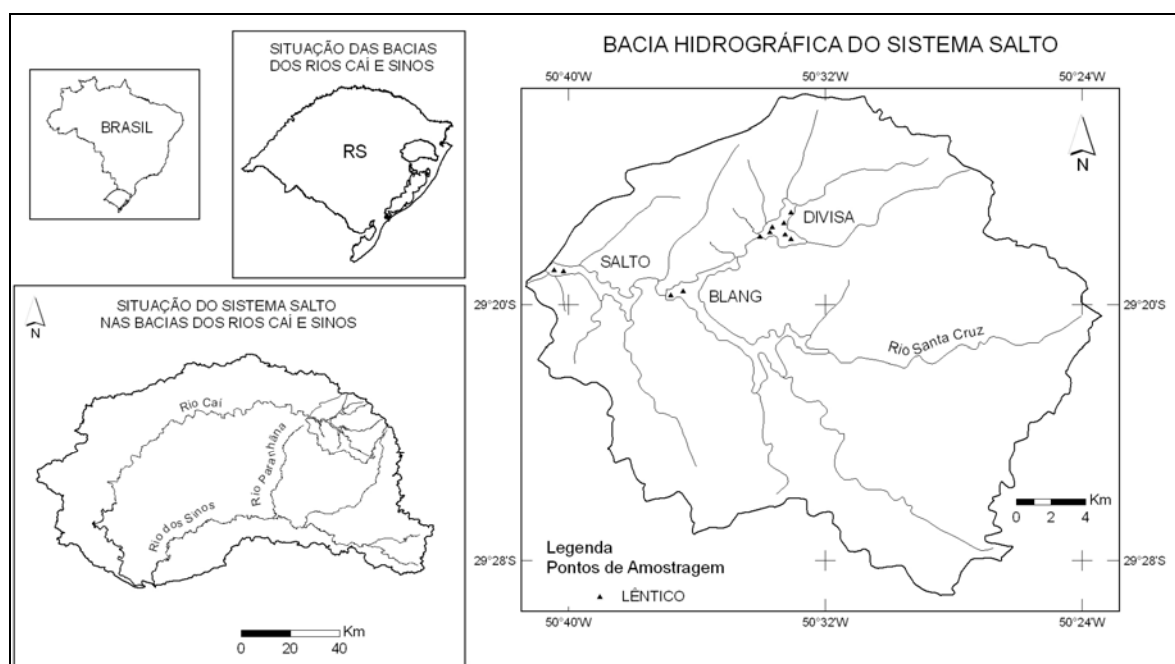


Figura 1: Localização do Sistema Salto e pontos de amostragem.

Da Barragem do Salto, a água que sai pela descarga de fundo segue o curso do rio Santa Cruz, até ser lançada no rio Caí. E através de um conduto, parte da vazão efluente do Salto é

transposta para o vale do rio Santa Maria, no município de Canela (RS), e aproveitada nas usinas de Bugres e Canastra, sendo posteriormente lançada no rio Paranhãna, um dos principais afluentes do rio dos Sinos (Conte *et al.*, 2000).

A bacia hidrográfica dos reservatórios do Sistema Salto, antes da transposição, compreende uma área de 52,5 km², situada em torno dos 800 metros de altitude, numa região de clima subtropical úmido. Os usos do solo na bacia hidrográfica são representados por campo (74,5%), mata nativa (12,9%), florestamento (8,9%) e, em menor proporção, agricultura (1,3%), ocupação urbana (0,5%) e água (1,9 %) (Franzen *et al.*, 2004).

A ocorrência de uma floração de *Cylindrospermopsis raciborskii* no verão/outono de 1999 nas bacias hidrográficas dos rios Caí e Sinos, originada no reservatório Blang, motivou a Companhia Riograndense de Saneamento - CORSAN - a adotar medidas complementares ao tratamento de água convencional para garantir a qualidade da água tratada e evitar efeitos adversos à saúde pública (Conte *et al.*, 2000). Ainda segundo esses autores, a floração estaria associada, provavelmente, ao baixo índice pluviométrico ocorrido nos anos de 1998 e 1999, que teria ocasionado depleção do nível de água da barragem e aumento da concentração de nutrientes, e a elevação da temperatura seria responsável pelo desenvolvimento da floração.

A referida estiagem foi atribuída ao fenômeno La Niña, que devido ao resfriamento anômalo das águas superficiais do Oceano Pacífico provocou estiagem na região sul do Brasil na primavera e início do verão do seu ano de início (1998), bem como no final do outono e inverno do ano seguinte (1999) (Fontana & Berlato, 1997).

No período compreendido entre 2001 e 2003, os reservatórios do Sistema Salto apresentaram características oligotróficas a mesotróficas, com baixo crescimento fitoplanctônico e limitação da produtividade primária por fósforo (Carvalho *et al.*, 2003).

2.2. AMOSTRAGEM E QUALIDADE DA ÁGUA

A amostragem foi realizada em janeiro de 2003 e consistiu de perfis verticais com medidas de 0,5 em 0,5 m de atributos físico-químicos da coluna de água (temperatura, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE), sólidos dissolvidos, pH e potencial redox (Eh)), através de sonda multi-parâmetros Hydrolab (modelo Quanta), e coleta de água em garrafa *Van Dorn* para análises de fósforo total (PT), turbidez e clorofila-a, de 1 em 1 m, sendo que a clorofila-a foi analisada apenas na zona fótica. As amostras foram refrigeradas desde o momento da coleta até a realização das análises, seguindo as recomendações propostas em Standard (1999).

As análises de fósforo total em águas foram realizadas após digestão com persulfato de potássio em meio ácido e determinação por ácido ascórbico, através de leituras de absorvância em espectrofotômetro UV Varian (modelo Cary 1E). A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico, através de turbidímetro Micronal (modelo B250). A clorofila-a foi determinada após extração do pigmento em acetona 90%, de acordo com Standard (1999).

2.3. CIRCULAÇÃO DA ÁGUA HIPOLIMNÉTICA

O reservatório Divisa foi escolhido em função de: i) ser o primeiro da série em cascata (o que exclui outras fontes que não as nascentes, bem como a descarga de fundo à montante); e ii) dispor de batimetria, necessária ao cálculo dos números adimensionais que refletem a estabilidade do corpo de água. Para investigar a possibilidade de circulação da água hipolimnética foram calculados os seguintes números adimensionais:

2.3.1. N° de Burger (Si)

Demonstra a influência da rotação da Terra sobre a dinâmica dos movimentos da água, prevendo a importância das correntes horizontais de larga-escala e dos giros induzidos pelo vento (Antenucci & Imberger, 2001). Para valores de $Si < 1$, a rotação afeta a hidrodinâmica, enquanto que para $Si > 1$, a rotação não afeta a hidrodinâmica.

$$Si = \frac{c_i}{L \cdot f}$$

Onde: Si - Número de Burger; c_i - velocidade da fase da onda; L - largura do lago; e f - frequência inercial na latitude do lago (constante).

$$c_i = \sqrt{\frac{g' h_1 h_2}{H}}$$

Onde: g' - gravidade reduzida; h_1 , h_2 - profundidade da camada superior e inferior; e H - profundidade total.

$$g' = \left(\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} \right) g$$

Onde: ρ_1, ρ_2 - densidade média da água nas camadas superior e inferior; g - aceleração da gravidade.

2.3.2. N° de Wedderburn (W)

Introduzido por Thompson & Imberger (1980), representa a força restauradora do centro volumétrico do lago, em relação ao distúrbio induzido pelo vento. Se $W > 1$, não ocorre afloramento da termoclina e, se o vento é tal que $W < 1$, então a termoclina superficial pode aflorar na direção contrária a do vento e a água metalimnética pode ser trazida para a superfície (Imberger, 2001).

$$W = \frac{g \cdot \delta' \cdot h^2}{u_*^2 \cdot L}$$

Onde: $g \cdot \delta'$ - densidade diferencial através da termoclina; h - profundidade da termoclina; u_* - velocidade friccional induzida pelo vento.

$$u_* = \left(\frac{\rho_{ar}}{\rho} \cdot C_D \cdot u^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Onde: ρ_{ar}, ρ - densidade média do ar e da água; C_D - coeficiente de resistência (constante); u - velocidade do vento.

2.3.3. N° de Lago (LN)

Incorpora a variável batimetria irregular, conduzindo a uma previsão robusta a respeito do afloramento da água hipolimnética (Imberger & Patterson, 1990). Um valor de $LN > 1$, indica que há estabilidade da coluna de água, caso contrário, vento e ondas podem causar a inversão da coluna de água.

$$L_N = \frac{S_t \cdot (H - h_T)}{A_s^{3/2} \cdot (H - h_v) \cdot u_*^2}$$

Onde: L_N - Número de Lago; S_t - parâmetro de estabilidade; h_T - altura do fundo do lago até a termoclina; h_v - altura do centro volumétrico do lago; A_s - área superficial.

$$S_t = \frac{1}{\rho_0} \int_0^H g(h_v - z) \rho(z) A(z) dz$$

Onde: z - altura da camada; $\rho(z)$ - densidade da água na camada; $A(z)$ - área da camada; dz - variação de altura da camada.

$$h_v = \frac{\int_0^H z A(z) dz}{\int_0^H A(z) dz}$$

3. RESULTADOS

3.1. ESTRATIFICAÇÃO DA COLUNA DE ÁGUA

A estratificação térmica do reservatório Divisa divide a coluna de água em três camadas, uma superior com elevado gradiente de temperatura, uma intermediária onde a temperatura se mantém aproximadamente constante e a inferior, mais fria e densa, onde prevalecem condições anóxicas, conforme demonstram os perfis de OD e Eh, este último, se tornando negativo em função da depleção do OD (Figura 2).

Crescem com a profundidade, a condutividade elétrica, a turbidez e os teores de PT dissolvido. O pH se mostra mais elevado na superfície em função da produtividade fotossintética e no fundo em função da presença de MO, que confere resistência ao rebaixamento do pH.

O Eh da coluna de água diminui com a profundidade, prevalecendo condições redutoras dos 10 aos 18 metros, ou seja, em toda a parte inferior da coluna de água. A clorofila-a foi analisada somente na zona fótica (onde atuam os efeitos da insolação), na ocasião com 3 metros de profundidade, apresentava valores crescentes do pigmento.

Os reservatórios do Sistema Salto demonstraram concentrações de fósforo total em águas superficiais inferiores a $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, no período de 2001 a 2003, condições essas praticamente limitantes com relação ao fósforo (Carvalho *et al.*, 2003).

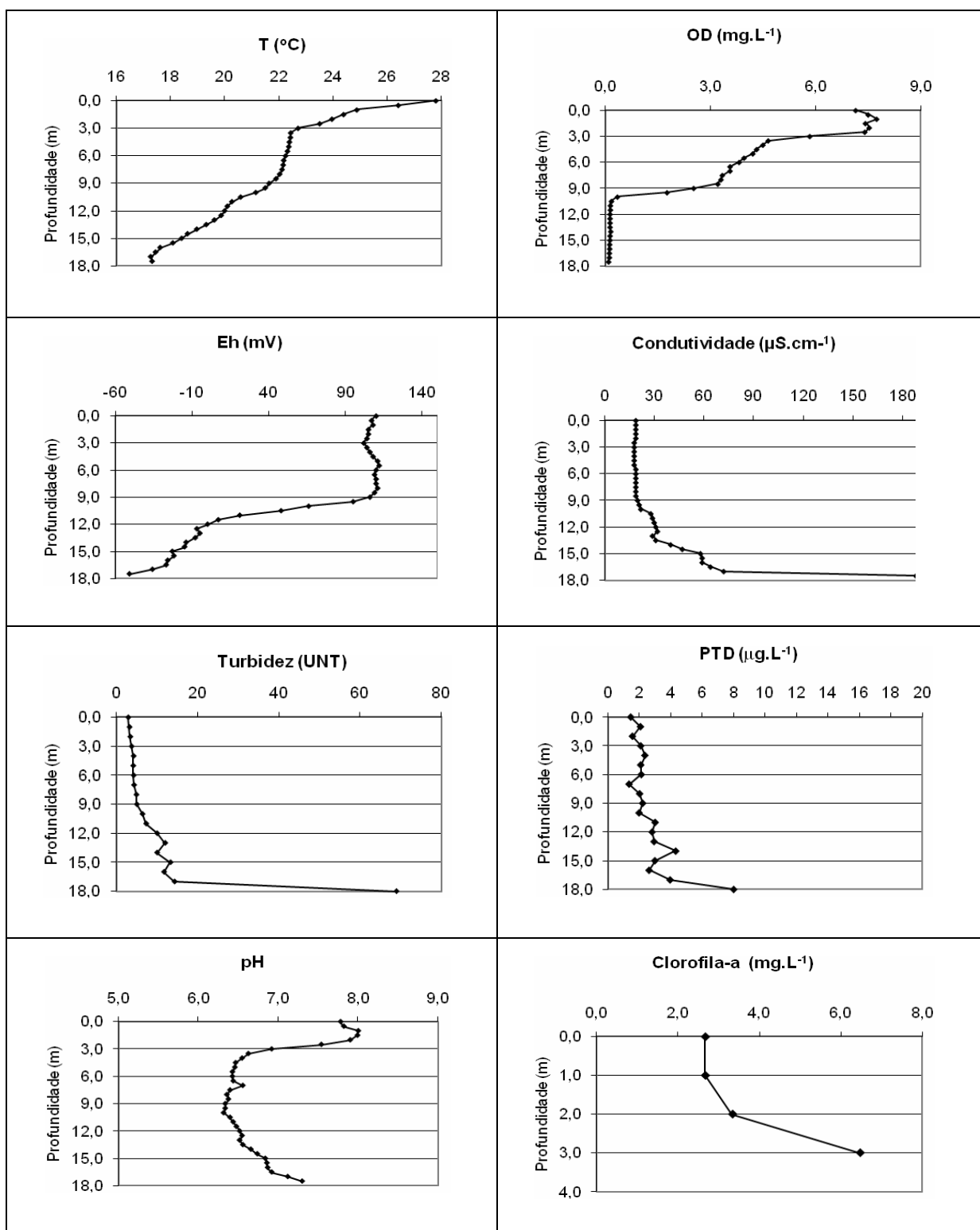


Figura 2: Perfil de temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), potencial redox (Eh), condutividade elétrica, turbidez, fósforo total dissolvido (PTD), pH e clorofila-a na coluna de água do reservatório Divisa.

3.2. ESTIMATIVAS DE CIRCULAÇÃO

A possibilidade de transporte de fósforo do hipolímnio para as camadas superiores da coluna de água foi investigada a partir de números adimensionais que classificam o regime hidrodinâmico, através de dados como batimetria, área superficial, morfologia de fundo, volume do lago e perfis verticais de características físico-químicas da coluna de água.

Na ocasião, os reservatórios se encontravam estratificados física e quimicamente, conforme demonstrado nas Figuras 2, 3 e 4. Devido à pouca profundidade e para efeito de simplificação, se considera estratificação em duas camadas, uma superior até a termoclina e outra inferior abaixo desta.

3.2.1. Influência da rotação da Terra

A estimativa do Número de Burger (Si) no Divisa demonstrou que a rotação da Terra não afeta a dinâmica dos movimentos da água dentro do reservatório ($Si = 1,15$). As oscilações internas são características de *seiches* gravitacionais, ou oscilações rítmicas de curto período, análogas à oscilação livre da água numa bacia, que podem ser induzidas por uma grande variedade de causas, entre as quais o vento, tendo como força restauradora a ação da gravidade.

3.2.2. Afloramento da água hipolimnética

A incidência do vento sobre a superfície da água, em um corpo de água estratificado, faz com que a mesma se mova, num primeiro momento, na mesma direção. Esse movimento da água superficial sendo arrastada sobre os limites do corpo de água causa afundamento do nível de água a favor do vento, e afloramento do contorno na direção contrária (Imberger, 2001).

A Tabela 1 apresenta os valores calculados para cenários com velocidades de vento entre 20 - 40 km.h^{-1} . O Número de Wedderburn ($W > 1$) indica que o afloramento da termoclina (*upwelling*) não é provável, pois a estratificação de temperatura e densidade resultam em estabilidade da coluna de água, situação em que os movimentos induzidos pelo vento dificilmente se refletem para o interior do corpo de água estratificado. Entretanto, acima de 60 km.h^{-1} o afloramento da termoclina poderia ocorrer, trazendo a água metalimnética para a superfície.

A água metalimnética se situa abaixo da termoclina, em posição superior à água hipolimnética e pode ser muito rica em nutrientes, sendo muito comum o desenvolvimento do chamado 'prato nítrico' no metalímnio, devido à nitrificação ou desnitrificação das populações bacterianas metabolicamente ativas (Jorgensen & Vollenweider, 2000).

Tabela 1: Números de Wedderburn (W) e de Lago (LN) calculados para previsão de cenários

Parâmetro	u (km.h ⁻¹)			
	20	40	60	250
W	7,15	1,79	0,79	0,05
LN	155,12	38,78	17,24	0,99

Onde: u – velocidade do vento.

O Número de Lago (LN) demonstra que, para as velocidades de vento usuais, a estratificação é forte e se sobrepõe à força do vento. Somente velocidades extremas (acima de 250 km.h⁻¹) (Tabela 1), sob vento suficientemente constante, poderiam causar inversão da massa líquida trazendo a água residente no hipolímnio à superfície na direção contrária a do vento (Imberger, 1998).

O transporte de sedimentos e nutrientes associados, do hipolímnio para as camadas superiores da coluna de água, seria improvável devido à estabilidade do corpo hídrico estratificado, a menos que sob velocidades de vento excepcionais. No entanto, o número de Lago é comumente aplicado em lagos grandes, onde a rotação da Terra exerce influência sobre as massas de água. Sua aplicação em corpos de água pequenos, como é o caso do reservatório Divisa, pode não ser apropriada, mas sugere que sob velocidades de vento atípicas, como no caso de ciclones extratropicais, a inversão da massa líquida poderia ocorrer.

Vale mencionar que a região foi noticiada por danos sofridos com a passagem do ciclone extratropical Catarina em 27/03/2004, que apresentou ventos de até 180 km.h⁻¹, tendo sido também classificado como um furacão de categoria 2, já em fase final de desenvolvimento (INPE, 2006).

Em condições ambientais normais, a inversão da massa líquida estratificada seria improvável, apenas o afloramento da termoclina trazendo a água metalimnética, que pode ser mais rica em nutrientes do que a água superficial poderia ocorrer em situações de vento moderado a forte (acima de 60 km.h⁻¹).

Na floração ocorrida no verão de 1999, a estiagem pode ter ocasionado elevação da concentração de nutrientes existentes no meio, porém a fertilização das águas também poderia ter sido desencadeada pela abertura da comporta de fundo do reservatório Divisa, imediatamente à montante, cuja vazão de fundo rica em nutrientes poderia causar impacto ainda maior aportando diretamente à superfície do reservatório Blang sob efeito da estiagem.

4. CONCLUSÕES

A ocorrência de estratificação físico-química da coluna de água em três camadas foi demonstrada através de perfis verticais de temperatura e parâmetros como OD, pH, CE e Eh. As concentrações de PT aumentaram com a profundidade, assim como a CE, a turbidez e a clorofila-a, que é maior no metalímnio do que no epilímnio.

A possibilidade de circulação da água metalimnética foi confirmada, porém a inversão da massa líquida dificilmente ocorreria. Apenas em situações em que o vento fosse excepcionalmente forte e duradouro, como no caso da passagem de ciclones extratropicais severos, a fertilização da coluna de água poderia ser induzida pelo transporte de substâncias do hipolímnio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento do Projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTENUCCI, J. & IMBERGER, J. 2001. On internal waves near the high-frequency limit in an enclosed basin. **J. Geophys. Res.** 106:22465-22474.
- CARVALHO, E.N.; CYBIS, L.F.; YUNES, J.S.; MERTEN, G.H; FRANZEN, M. 2003. O fósforo como um elemento limitante do crescimento fitoplanctônico nos reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétricas (RS). *In: Anais... IX Congresso Brasileiro de Limnologia*, Juiz de Fora, MG.
- CONTE, S.M.; RABELO, I.M.M.; GIORDANI, A.T.; DEWES, W. 2000. Ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* nas bacias hidrográficas dos rios dos Sinos e Caí, Rio Grande do Sul, Brasil. *In: Anais... XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Porto Alegre.
- ESTEVES, F.A. 1998. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência. 602 p.
- FONTANA, D.C. & BERLATO, M.A. 1997. Influência do El Niño Oscilação Sul sobre a precipitação pluvial no Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, Santa Maria, v. 5, n. 1, p. 127-132.

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; CARVALHO, E. 2004. Possíveis causas de disponibilização de fósforo nos reservatórios do Sistema Salto (RS). *In: Anais...*, I Simpósio Ecologia de Reservatórios, Avaré. (SP).

GRIMM, A.M. *et al.* 1996. Anomalias de precipitação no Sul do Brasil em eventos La Niña. *In: Anais...*, IX CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, Campos do Jordão. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Meteorologia, v. 2., p. 1113-1117.

IMBERGER & PATTERSON, 1990. Physical limnology. **Adv. Appl. Mech.** 27:303-475.

IMBERGER, J. 1998. Physical Process in lakes and oceans. **Coastal Estuarine Stud.** 54, Washington, DC: Am. Geophys. Union.

IMBERGER, J. 2001. **Characterizing the dynamical regimes of a lake.** Perth: The University of Western Australia.

INPE – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - Núcleo de Pesquisa e Aplicação de Geotecnologias em Desastres Naturais e Eventos Extremos (2006). Desastres: Furacão Catarina. <http://www.inpe.br/crs/geodesastres/desastre2.php> (Página visitada em 16/08/2009).

JORGENSEN, S.E.; VOLLENWEIDER, R.A.(Ed.). 2000. **Princípios para o gerenciamento de lagos.** São Carlos: ILEC. 202 p.

STANDARD methods for examination of water and wastewater. 1999. 20th ed. Washington: American Public Health Association.

STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G. (Ed.). 2000. **Gerenciamento da qualidade da água de represas.** São Carlos: ILEC/IEE. 258 p. (Diretrizes para o Gerenciamento de Lagos, v. 9)

THOMPSON, R.O.R.Y.; IMBERGER, J. 1980. Response of a numerical model of a stratified lake to wind stress. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON STRATIFIED FLOWS*, 2., 1980, Trondheim. **Proceedings.** Trondheim: Tapir. p. 562-570.

WETZEL, R.G. 1983. **Limnology.** 2nd ed. Philadelphia: Saunders College. 760 p.

WÜEST, A. & LORKE, A. 2003. Small scale hydrodynamics in lakes. **Annu. Ver. Fluid Mech.**, 35:373-412.

CAPÍTULO 4. FRACIONAMENTO FÍSICO DE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DE AMBIENTES AQUÁTICOS LÊNTICOS E LÓTICOS DO SISTEMA SALTO (RS)

Franzen, M.; Cybis, L.F.; Merten, G.H.

RESUMO - Os sedimentos depositados no leito são considerados um importante compartimento para o metabolismo do ecossistema aquático, pois armazenam uma quantidade expressiva de nutrientes e energia. A capacidade dos sedimentos em reter nutrientes, especialmente o fósforo, está diretamente relacionada às cargas elétricas superficiais presentes nos argilominerais e óxidos que se encontram nas frações finas do sedimento (silte e argila) e também na matéria orgânica. A ressuspensão dos sedimentos a partir do leito é uma das formas a partir do qual os nutrientes podem ser disponibilizados para a coluna de água. Além desse processo, os nutrientes também são transferidos para a coluna de água através do processo de difusão que ocorre na interface água-sedimento. Neste sentido, se torna importante conhecer as concentrações dos nutrientes nos sedimentos de fundo, que possibilitam inferir quanto ao estoque, disponibilidade e nível trófico potencial. Para verificar a importância do fracionamento físico e dos agregados de partículas para a análise dos nutrientes, foram utilizados os sedimentos do leito de dois ambientes (lêntico e lótico), e determinações de fósforo total (PT) e disponível (PD), nitrogênio total (NT) e carbono orgânico total (CT) em quatro frações granulométricas (F) assim denominadas: natural ou total (FT); 465 - 63 μm ou agregado (F 465); 63 - 31 μm ou silte grosso (F 63); e menor que 31 μm ou silte médio + argila (F 31). Resultados mostraram que as frações granulométricas exerceram influência significativa nas concentrações de PD, NT e CT no sedimento lêntico, assim como em PT, NT e CT no sedimento lótico. Em ambos ambientes, PD apresentou a maior concentração média na FT enquanto que o CT foi concentrado na F 63 e PT obteve os maiores teores na F 31. Comportamento distinto entre os ambientes estudados ocorreu somente com NT, que apresentou maior média na F 465 do ambiente lêntico e na F 31 do ambiente lótico.

Palavras-chave: fósforo, nitrogênio, carbono orgânico, sedimentos aquáticos.

ABSTRACT - Sediment deposits are considered an important compartment for the aquatic ecosystem, as they store significant amounts of nutrients and energy. Their capacity to retain nutrients, especially phosphorus, is directly related to the presence of superficial electric charges on the clay minerals and oxides found in the fine sediment fractions (silt and clay), as well as in organic matter. The resuspension of deposited sediment is one of the ways in which nutrients become available to the water column. In addition, nutrients are also transferred to the water column by diffusion at the water-sediment interface. As such, it is important to know the concentrations of nutrients in bottom sediment, allowing one to make inferences as to the stock, availability and potential trophic level. To verify the importance of physical fractioning and of particle aggregates for nutrient analysis, bottom sediment from two environments (lentic and lotic) was used to determine total and available phosphorus (TP and AP), total nitrogen (TN) and total organic carbon (TC) in four particle size fractions (F): natural or total; aggregate or F 465 (465 - 63 μm); coarse silt or F 63 (63 - 31 μm); and medium silt plus clay or F 31 (< 31 μm).

Results show that particle size fractions have a significant influence in the concentrations of AP, TN and TC in lentic sediment, as well as TP, TN and TC in lotic sediment. In both environments, AP had the highest average concentration in the natural sediment, while TC was concentrated in F 63. TP reached its highest levels in F 31. Only TN demonstrated different behavior in the two different environments, with a higher average in F 465 in the lentic environment and in F 31 in the lotic environment.

Keywords: phosphorus, nitrogen, organic carbon, aquatic sediment

1. INTRODUÇÃO

Sedimentos aquáticos naturais são constituídos por uma complexa mistura de minerais, matéria orgânica (MO) e componentes biológicos, sendo que os minerais podem consistir de argilominerais, óxidos, carbonatos, silicatos, entre outros. Em rios e lagos, as principais fontes desses minerais são: (i) ciclagem interna de sedimentos de fundo, induzidas por correntes de convecção de massa e termal, ação do vento ou bioturbação; (ii) escoamento superficial ou subsuperficial, influenciado pelas práticas de uso e manejo dos solos na bacia; (iii) deposição aérea seca ou úmida; e (iv) erosão dos bancos, particularmente durante eventos de cheia (House, 1998).

A presença de matéria orgânica (MO) confere propriedades físicas, químicas e biológicas importantes ao ambiente aquático, onde se destacam a agregação das partículas coloidais (Dick, *et al.*, 2009), resistência às modificações de pH e estimulação da atividade microbiana (Sparks, 1999), além de que seus grupos funcionais superficiais contribuem para a dissolução de minerais (Sposito, 2008).

Partículas orgânicas e inorgânicas podem se agrupar formando agregados, flocos ou colônias, com efeitos sobre a sedimentação das partículas (Chapra, 1997). A agregação propicia proteção física à MO e, quanto mais intensa for a interação organomineral, maior é a possibilidade de formação de microagregados (Dick, *et al.*, 2009). As mesmas condições que favorecem a interação organomineral (elevada área superficial específica, capacidade de troca de cátions e densidade de grupos funcionais) também favorecem a formação dos microagregados (Dick, *op cit.*) e a capacidade de concentrar elementos-traço (McBride, 1994).

Agregados muito pequenos (< 1 mm) representam um intervalo granulométrico onde se encontram partículas muito finas, cimentadas por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ou ligados por *coatings* de matéria orgânica e outros substratos (Horowitz, 1991). Nas superfícies desses agregados, ocorrem processos tais como precipitação de carbonatos ou óxidos e hidróxidos,

formação de biofilme iniciado pelo ataque de bactérias e reações de adsorção de solutos, ou materiais poliméricos, tais como polissacarídeos e ácidos fúlvicos, que desenvolvem regiões heterogêneas (House, 1998).

Horowitz (*op cit.*) utiliza o termo ‘substrato geoquímico’ para designar componentes químicos encontrados nos sedimentos aquáticos, separados e identificados de acordo com o tipo de associação que fazem com os elementos químicos, podendo ser subdivididos em grupos tais como carbonatos, argilas, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos, silicatos, etc. Os substratos que possuem grande capacidade sorbida para os elementos-traço e para o fósforo estão geralmente presentes na fração granulométrica fina do sedimento ($< 63 \mu\text{m}$), composta por silte e argila, onde são preferencialmente retidos nas superfícies eletricamente carregadas (House, *op cit.*).

Com o reconhecimento de que o compartimento sedimentar tem papel efetivo não só em acumular ou estocar espécies nutrientes e contaminantes, mas também de intercambiar tais espécies com a coluna de água, os sedimentos passaram a ser incorporados aos programas de monitoramento de recursos hídricos, fornecendo importantes subsídios para o entendimento dos processos de transferência de nutrientes, poluentes e energia no ambiente aquático (Mozeto, 2004).

Existe uma forte correlação positiva entre o decréscimo do tamanho de grão e o aumento das concentrações de elementos-traço, motivo pelo qual a análise química de elementos-traço em sedimentos aquáticos é realizada, preferencialmente, na fração fina do sedimento (Horowitz, 1991). Pelo mesmo motivo, quando o objetivo da análise é a determinação dos nutrientes, a separação da fração fina também é recomendada em sedimentos aquáticos (Mudroch & Azcue, 1995; Mozeto *op cit.*), especialmente em sedimentos de fundo, que normalmente possuem uma distribuição granulométrica mais extensa e grosseira. Neste caso, o peneiramento a úmido é uma alternativa barata e bastante utilizada na falta de equipamentos apropriados e caros como a centrífuga e o liofilizador.

Na química dos solos, onde os nutrientes são rotineiramente analisados, o procedimento padrão consiste em secar a amostra de solo à sombra ou à temperatura inferior a 45°C , fragmentar em um moinho (Tedesco *et al.*, 1995) e analisar a fração que passa por uma peneira de 2 mm (Embrapa, 1999), em virtude da importância dada aos agregados de partículas, que conferem resistência física e química à lixiviação dos nutrientes do perfil de solo (Meurer *et al.*, 2004).

No caso do fósforo (P), em que a sorção à superfície de óxidos e hidróxidos é a principal responsável pela deficiência de P disponível no solo (Sparks, 1999; Sposito, 2008), sua presença

é esperada nas frações finas do sedimento aquático ($\leq 63 \mu\text{m}$), onde se encontram os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês (Horowitz, 1991; McBride, 1994; Chapra, 1997; Sparks, 1999).

Tendo em vista os procedimentos rotineiramente empregados para análise química de sedimentos aquáticos, este trabalho teve por objetivo avaliar a utilização de frações granulométricas selecionadas para análise de nutrientes, enfocando três aspectos principais: i) o intervalo granulométrico que melhor representa os teores de PT, PD, NT e CT em sedimentos aquáticos; ii) a importância do agregado ($465 - 63 \mu\text{m}$) como suporte para os nutrientes; e iii) o peneiramento a úmido, rotineiramente empregado na análise de elementos-traço, para análise de nutrientes em sedimentos aquáticos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionadas amostras de sedimentos de fundo dos reservatórios do Sistema Salto e alguns de seus tributários, localizados no município de São Francisco de Paula, estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Compõem o Sistema Salto os reservatórios em cascata Divisa, Blang e Salto, com uma bacia de drenagem de $52,5 \text{ km}^2$, inserida numa região de nascentes do Rio Caí. Pelo extravasamento da válvula de fundo da barragem do Salto, suas águas seguem o curso do rio Santa Cruz, até serem lançadas no rio Caí e, através de um túnel que parte da barragem do Salto, boa parte da sua vazão é transposta para a bacia do Rio dos Sinos. A localização dos pontos de amostragem é apresentada na Figura 1.

Foram amostrados 11 pontos nos reservatórios do Sistema Salto (ambiente lântico), assim distribuídos: 7 no Divisa, 2 no Blang e 2 no Salto. A amostragem foi realizada por meio de uma draga *Ponar Grab Sampler*, preferencialmente no eixo central dos reservatórios. Nos tributários (ambiente lótico), foram escolhidos 8 pontos de amostragem, em quatro coletas (2 na primavera e 2 no verão).

As concentrações de fósforo total (PT) e disponível (PD), nitrogênio total (NT) e carbono orgânico total (CT) foram analisadas em quatro intervalos ou frações granulométricas (F): 1) sedimento natural ou total, 2) $465-63 \mu\text{m}$ (agregado), 3) $63-31 \mu\text{m}$ (silte grosso), e 4) $F < 31 \mu\text{m}$ (silte médio + argila), que serão representadas simplificadamente por FT, F 465, F 63 e F 31.

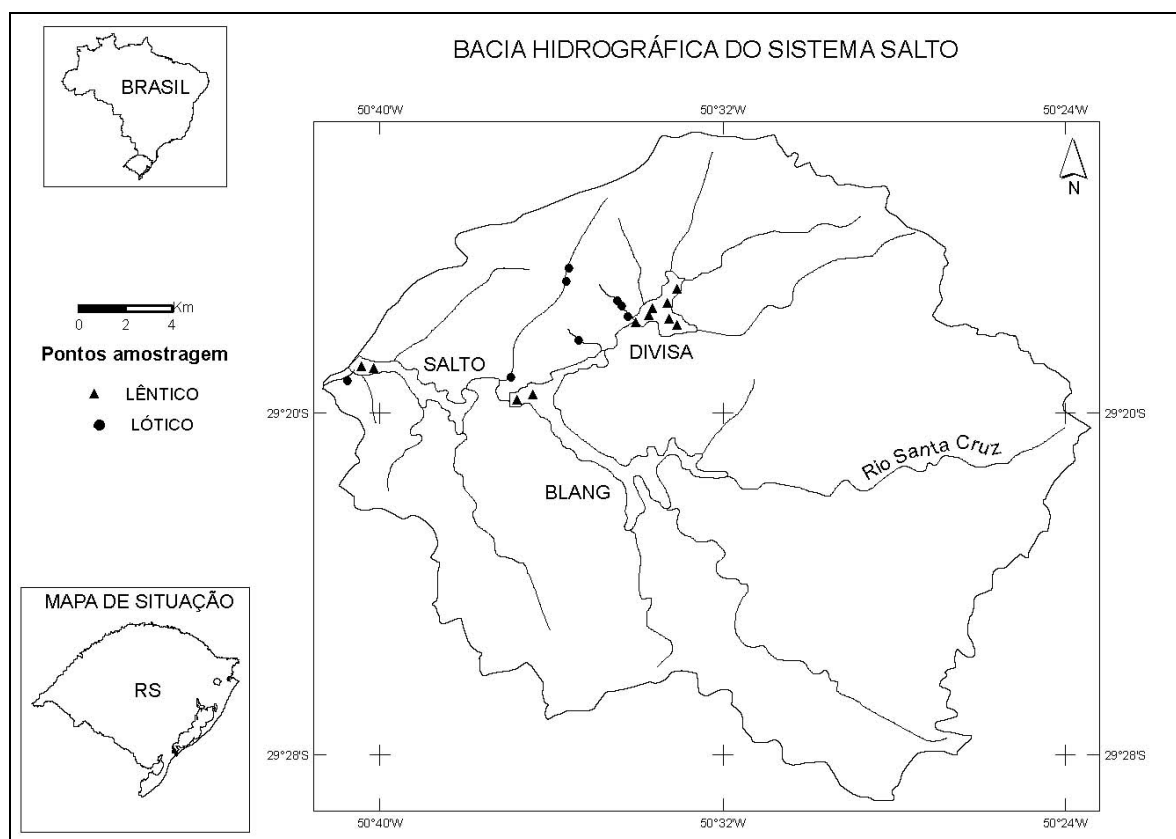


Figura 1: Localização da bacia hidrográfica do Sistema Salto e dos pontos de amostragem nos reservatórios (lênticos) e tributários (lóticos).

2.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Foi realizada pelo método do peneiramento, a partir de 200 g de amostra. A preparação das amostras incluiu secagem e quarteamento. A separação granulométrica por peneiramento foi realizada em intervalos de meio phi (ϕ) e a individualização das frações inferiores a 63 μm foi realizada pelo método da pipetagem, sempre que a fração < 63 μm foi superior a 5%.

2.2. ANÁLISES QUÍMICAS

Para as análises químicas, as amostras foram mantidas refrigeradas desde o momento da coleta até o armazenamento em laboratório. O sedimento natural (fração total, sem peneiramento) foi analisado a partir de uma alíquota e o restante de cada amostra foi congelado até o momento da preparação para análise química. As alíquotas retiradas foram secadas em estufa à temperatura de 40° C, homogêneas em almofariz de cerâmica com pistilo e retirados os fragmentos

vegetais. A etapa de separação das frações granulométricas incluiu o lento descongelamento da amostra e o peneiramento a úmido em peneira de PVC com malha de poliéster SEFAR PET 1000. A amostra que passou pela malha foi coletada em potes de polietileno de boca larga, próprios para secagem em estufa. Posteriormente, as amostras foram homogeneizadas, acondicionadas em frascos de vidro e armazenadas em temperatura ambiente para posterior análise.

Análises destinadas a estudos ambientais procuram identificar poluentes potencialmente disponíveis para o meio aquático, que se caracterizam por serem facilmente extraíveis com a utilização de ácidos fracos, através de um ataque parcial (Rodrigues, 1997). Por outro lado, a extração total de poluentes em sedimentos é capaz de avaliar tanto os elementos ligados à matriz cristalina, característicos de uma contribuição natural, quanto aquele fracamente ligado e potencialmente disponível para o meio. Avaliações de concentrações totais são mais adequadas para avaliação do nível de base, ou *background* natural, a partir do qual são realizados os estudos sobre contaminação em sedimentos, onde se faz necessário individualizar a contribuição antrópica (Hatje *et al.*, 1998; Franzen *et al.*, 2006; Lima, 2008). A extração total não permite avaliar o risco potencial de liberação dos elementos, mas fornece uma informação mais completa, motivo pelo qual a comparação entre sedimentos de diferentes níveis tróficos geralmente são relativas ao PT (Owens & Walling, 2002).

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) e as análises químicas foram realizadas no Laboratório Saneamento do IPH, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), segundo metodologias descritas em Tedesco *et al.* (1995).

2.2.1 Fósforo Total

A metodologia utilizada possibilita determinar PT e NT em uma única digestão. Nela, a mistura de H_2O_2 e H_2SO_4 eleva a temperatura ($\approx 180^\circ C$) e a mistura de digestão, composta por Cu e Se, atua como catalizadora. A determinação foi realizada pelo método vanadomolibdofosfórico, que se baseia na formação de um composto amarelo e a cor desenvolvida é medida em espectrofotômetro a 400 nm. A técnica detalhada em Malavolta *et al.* (1997) atende um espectro mais amplo de concentrações, sendo também empregada para análise de plantas e resíduos orgânicos.

2.2.2 Nitrogênio Total

A determinação do conteúdo de nitrogênio foi feita no mesmo extrato de digestão, baseado no método recomendado por Bremner (1965) *apud* Tedesco *et al.* (1995). Foi retirada uma alíquota para destilação em aparelho de arraste de vapor (Micro-Kjeldahl), após adição de NaOH 10 mol.L⁻¹, coletando o destilado em indicador de ácido bórico e titulando com H₂SO₄ diluído.

2.2.3 Fósforo Disponível (Mehlich I)

O método do extrator duplo ácido (HCl 0,05 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol.L⁻¹) solubiliza parte do fósforo adsorvido pelos constituintes de solo, quantidades consideradas “disponíveis” pelos estudos de correlação (Tedesco *et al.*, 1995). A determinação é feita com adição dos reagentes P-B (molibdato de amônio) e P-C (ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico, sulfito de sódio e metabissulfito de sódio), sendo a leitura realizada em espectrofotômetro a 660 nm.

2.2.4 Carbono Orgânico Total

Foi utilizado o método de Walkley-Black, que se baseia na oxidação com dicromato de potássio em meio ácido, com aquecimento externo até 150°C (Tedesco *et al.*, 1995).

2.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos nas análises químicas foram submetidos à análise de variância. As variáveis foram normalizadas, porque apesar de estarem numa mesma escala, apresentam magnitudes efetivamente distintas. O método foi aplicado com objetivo de identificar, entre as frações granulométricas, aquela que concentra as maiores quantidades de nutrientes (PT, PD, NT e CT).

Foram quatro os testes de variância aplicados a cada grupo de sedimentos, univariados para PT, PD, NT e CT. A hipótese nula testada é de que não há diferenças significativas entre as médias obtidas em frações granulométricas distintas, admitindo uma probabilidade de erro (P_E) inferior a 5% (< 0,05). Os testes foram realizados separadamente para ambos os ambientes, com

um delineamento completamente casualizado, onde a fração granulométrica é o único fator ou causa de variação.

Os erros das medidas (X) foram obtidos pela diferença média entre duplicatas, considerando o erro absoluto (εX) = $\Delta X/2$ e o erro relativo (δX) = $\varepsilon X/X$. As médias apresentadas foram obtidas através da análise de variância em dados brutos. O erro absoluto da função média foi estimado pela diferença ($\Delta Y/2$) entre o limite superior e inferior da média, obtidos em teste de aleatorização com $P_E < 0,05$.

As análises estatísticas foram realizadas através do software ORIGIN 8.0, a partir de matrizes com 44 unidades amostrais (u.a.) de sedimentos procedentes de reservatórios (ambientes lênticos), e 120 u.a. de tributários (ambientes lóticos), representados pelas frações granulométricas e quatro variáveis (PT, PD, NT e CT).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 expõe a composição granulométrica média dos sedimentos de ambientes lêntico e lótico, onde se observa que o lêntico possui uma quantidade de finos (silte + argila) muito superior ao sedimento do ambiente lótico. As Figuras 2 e 3 apresentam curvas granulométricas características dos sedimentos de fundo coletados nos reservatórios e tributários.

Tabela 1: Composição granulométrica média do sedimento

PARÂMETROS	LÊNTICO	LÓTICO
F > 63 μm (%)	64,3	96,3
F < 63 μm (%)	35,7	3,75

Onde: F – fração granulométrica.

A distribuição granulométrica dos sedimentos, conforme já comentado, influencia na concentração dos elementos químicos analisados, através do efeito de diluição ou enriquecimento. Nos sedimentos que possuem uma granulometria mais extensa, com predominância de frações grosseiras, os elementos que são preferencialmente retidos nas frações finas sofrerão efeito de diluição. Entretanto, se o sedimento possui maior quantidade de finos, ocorre o efeito contrário, ou seja, enriquecimento. Neste trabalho, esses efeitos puderam ser verificados no sedimento natural ou FT.

Na Figura 2, RD1, RD3 e RD5 são amostras coletadas no eixo central do reservatório Divisa, onde se tem um d_{50} (mediana) em torno da fração 0,063 mm (63 μ m) ou menor; enquanto que nos tributários, o d_{50} corresponde às frações inferiores à areia média (0,177 mm ou 177 μ m) (Figura 3).

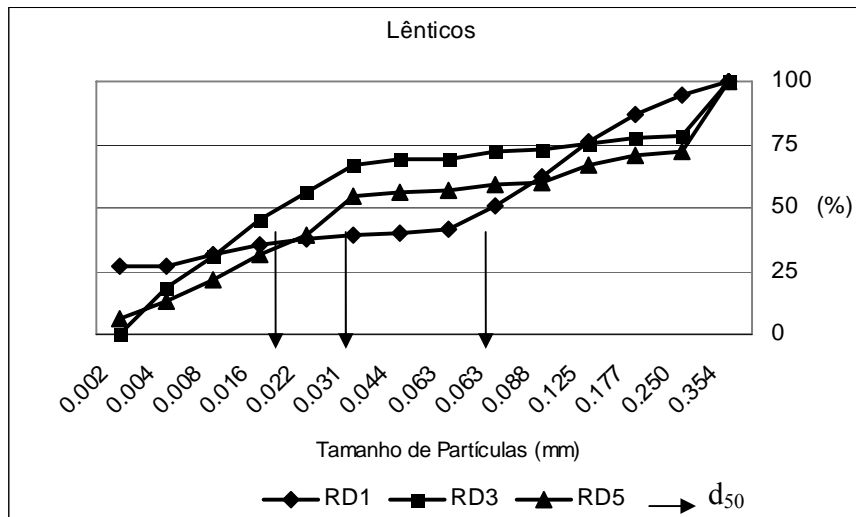


Figura 2: Curvas granulométricas das amostras de sedimentos de ambiente lêntico.

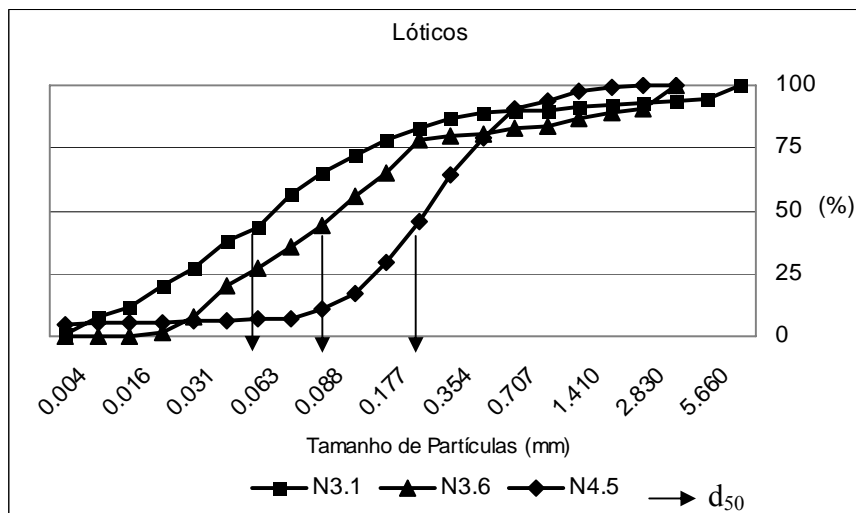


Figura 3: Curvas granulométricas das amostras de sedimentos de ambiente lótico.

3.1. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

As probabilidades de erro (P_E) ao rejeitar uma hipótese nula, de que não existe diferença significativa entre as médias das frações granulométricas, são apresentadas na Tabela 2. Considerando $P_E < 0,05$ para aceitar os grupos formados, a análise de variância aplicada aos sedimentos do ambiente lântico demonstrou contraste significativo entre grupos (ou frações granulométricas) para as variáveis PD, NT e CT. Para a variável PT, não houve diferenças significativas entre as frações granulométricas ($P_E 0,070$), por isto estes contrastes não são apresentados.

Tabela 2: Probabilidades de erro (P_E) obtidas em análise de variância das concentrações avaliadas entre as frações granulométricas dos sedimentos de ambientes lântico e lótico

	Fonte de variação	PT	PD	NT	CT
LÊNTICO	Entre grupos	0,070 ^{ns}	7,83 E ^{-04*}	0,018*	1,07 E ^{-04*}
	FT × F 465	----	0,001*	0,013*	0,426 ^{ns}
	FT × F 63	----	0,005*	0,679 ^{ns}	5,74 E ^{-05*}
	FT × F 31	----	0,013*	0,847 ^{ns}	0,315 ^{ns}
	F 465 × F 63	----	0,962 ^{ns}	0,169 ^{ns}	0,006*
	F 465 × F 31	----	0,833 ^{ns}	0,091 ^{ns}	0,997 ^{ns}
	F 63 × F 31	----	0,984 ^{ns}	0,990 ^{ns}	0,010*
LÓTICO	Entre grupos	0,034*	0,052 ^{ns}	0,008*	3,78 E ^{-04*}
	FT × F 465	1,000 ^{ns}	----	0,399 ^{ns}	0,991 ^{ns}
	FT × F 63	1,000 ^{ns}	----	0,968 ^{ns}	0,007*
	FT × F 31	0,323 ^{ns}	----	0,191 ^{ns}	0,051 ^{ns}
	F 465 × F 63	1,000 ^{ns}	----	0,183 ^{ns}	0,003*
	F 465 × F 31	0,023*	----	0,004*	0,024*
	F 63 × F 31	0,228 ^{ns}	----	0,393 ^{ns}	0,972 ^{ns}

Onde: * contraste significativo ($P_E < 0,05$); ^{ns} não significativo.

As concentrações médias e os erros associados às variáveis, dentro de cada intervalo granulométrico, se encontram na Tabela 3. As concentrações de PT no ambiente lântico foram muito semelhantes entre as frações (FT, F 465 e F 31) e, apesar da F 63 ter apresentado média inferior, a variância dentro da F é maior do que entre frações, de modo que a diferença entre elas não pode ser considerada significativa. Este resultado indica que, neste ambiente, os minerais de menor tamanho e que possuem elevada afinidade com P se encontram presentes também nas frações mais grosseiras, possivelmente na forma de agregados de diversos tamanhos.

Neste estudo, o intervalo de tamanhos de partículas que representa a classe agregado (F 465), corresponde aos tamanhos compreendidos entre 465-63 μm , entretanto, existem agregados distribuídos por todas as classes granulométricas do sedimento e, nas frações silte e argila (F < 63 μm), os microagregados podem estar presentes na forma de complexos organominerais. Segundo Dick *et al.* (2009), a separação física da MO por tamanho de grão, demonstra que a fração granulométrica de tamanho areia é constituída por MO grosseira ou particulada, enquanto que as frações granulométricas de tamanho silte e argila são constituídas basicamente por complexos organominerais.

Tabela 3: Médias das concentrações de fósforo total (PT), fósforo disponível (PD), nitrogênio total (NT) e carbono total (CT) nas diferentes frações granulométricas dos sedimentos analisados nos ambientes lântico e lótico.

Variáveis	Frações				$\epsilon X^1 (\pm)$	
	FT	F 465	F 63	F 31		
	mg kg^{-1}					
LÊNITICO	PT	1.033	1.193	782	1.200	127
	PD	21,9	12,6	13,7	14,5	2,1
	NT	2.896	7.408	4.462	4.035	1.069
	CT	38.618	50.918	79.073	52.582	6.910
LÓTICO	PT	752	705	728	943	81
	PD	8,5	5,8	6,2	6,9	0,8
	NT	2.128	1.247	2.469	2.913	387
	CT	19.683	18.062	43.493	37.248	5.761

¹ ϵX - Erro limite absoluto da função média estimado pela diferença ($\Delta Y/2$) entre os limites superior e inferior obtidos em teste de aleatorização com $P_E \leq 0,05$.

No ambiente lântico, conforme a Tabela 2, a variável PD apresentou contrastes significativos entre FT e as demais frações (F 465, F 63 e F 31), devido à maior concentração verificada na FT ou sedimento natural (21,9 mg.kg^{-1}) (Tabela 3), demonstrando que o menor tempo de secagem favorece a obtenção de teores mais elevados. Nas demais frações, as concentrações de PD aumentam com o decréscimo do tamanho de grão ($F 465 \leq F 63 \leq F 31$).

Neste ambiente, NT apresentou contrastes significativos apenas entre FT \times F 465 (Tabela 2), em virtude da maior concentração média verificada na F 465 (7.408 mg.kg^{-1}) e menor na FT (2.896 mg.kg^{-1}). O fato da maior concentração de NT estar associada à F 465, provavelmente,

significa que se o ambiente propicia condições favoráveis para a aglomeração de partículas, formação de agregados (nos diversos tamanhos) e acumulação destes, pois a fração representada pelos agregados (entre 465-63 μm) apresenta os maiores teores de NT.

Conforme Dick *et al.* (2009), a fração grosseira da MO representa o material orgânico mais jovem, biologicamente mais ativo e externo aos agregados, enquanto a fração fina é constituída de compostos orgânicos de um grau mais avançado de decomposição. Os compostos nitrogenados podem estar associados às substâncias não-húmicas, onde se destacam os aminoácidos componentes dos peptídeos e proteínas, que em sua forma livre tendem a ser rapidamente reciclados pela biota (Wetzel, 1983), ou protegidos por agregados e substâncias húmicas, onde podem ser preservados da decomposição microbiana (Dick *et al.*, 2009).

Ainda em relação ao ambiente lântico, CT apresentou contrastes significativos entre a F 63 e as demais frações (FT, F 465, F 31), devido à maior concentração na F 63 (79.073 mg.kg^{-1}). Este intervalo entre 63 e 31 μm , corresponde à classe granulométrica silte grosso, indicando que CT se encontra predominantemente estabilizado, protegido na forma de microagregados ou complexos organominerais.

Nos sedimentos dos ambientes lóticos, por outro lado, a análise de variância mostrou que há formação de grupos para PT, NT e CT, ou seja, essas variáveis apresentaram contrastes significativos entre as frações granulométricas. Como a variável PD não apresentou diferença significativa entre as médias (P_E 0,052), a este nível de significância ($P_E < 0,05$), estes contrastes não são apresentados (Tabela 2). As maiores médias de PD, por sua vez, ocorrem na FT em ambos os ambientes (Tabela 3).

O fato de não haver diferenças significativas de PD entre as frações granulométricas no ambiente lótico, provavelmente, reflete que são distintos os compartimentos onde o fósforo se encontra ligado nos ambientes reduzidos (lânticos) e oxidados (lóticos), uma vez que são diferentes as respostas dos substratos geoquímicos às condições de oxi-redução do ambiente (Kisand & Nõges, 2003).

A Tabela 2 demonstra que os contrastes do ambiente lótico são significativos entre as frações F 465 e F 31 para PT, NT e CT, devido aos maiores teores na F 31 (Tabela 3). Da mesma forma que no ambiente lântico, também no lótico a FT apresenta a maior média de PD, a F 63 possui maior média de CT e a F 31 obteve os maiores teores de PT. Houve um comportamento distinto nos ambientes estudados somente para a variável NT, que apresentou maior média na F 465 do ambiente lântico e na F 31 do ambiente lótico (Tabela 3).

No ambiente lótico, o NT passa a ser encontrado com maior frequência na F 31, onde se encontra protegido por complexos organominerais mais estabilizados. A diferença de comportamento do NT entre os ambientes estudados, provavelmente, reflete a diferença de energia e a elevada susceptibilidade dos compostos nitrogenados à degradação.

Com maior tempo de detenção, o ambiente lêntico favorece a acumulação de MO e a formação de agregados que, por sua vez, contribuem para a proteção e preservação dos nutrientes. No ambiente lótico, por outro lado, é menor a tendência de acumulação de MO e de nutrientes em função do transporte, que propicia a fragmentação dos agregados e, devido à elevada susceptibilidade do NT à degradação, este passa a ser preservado em frações menores e mais estabilizadas da MO.

As maiores concentrações de PT se encontram na F 31 em ambos os ambientes estudados e, no ambiente lótico, os contrastes são mais significativos provavelmente em função do efeito de diluição. Este resultado vai de encontro ao esperado em relação à F 31, pois nela se encontram grande parte dos óxidos metálicos (Horowitz, 1991; Chapra, 1997), que possuem afinidade com o fósforo, como óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Sposito, 2008; Sparks, 1999) e elevada área superficial específica devido ao menor tamanho de grão (Horowitz, *op cit.*).

A formação de agregados maiores não é muito favorecida no ambiente de águas rápidas, por isso, o intervalo correspondente aos agregados (F 465) é composto por partículas mais grosseiras e a presença de agregados tende a ser mais restrita aos menores tamanhos de grão (microagregados), onde o P tende a ser mais concentrado (F 31).

Outros contrastes significativos ocorreram somente para CT, entre a fração F 63 que possui a maior média, e o sedimento natural (T) ou a F 465, onde as médias se reduzem à metade. O fato de que também no ambiente lótico, CT obteve as maiores médias no intervalo correspondente à classe silte grosso, corrobora o resultado obtido no ambiente lêntico, indicando certo grau de estabilidade da MO nos sedimentos em ambos os ambientes do Sistema Salto, lêntico e lótico.

Quanto à origem do sedimento, se autóctone (formado a partir da comunidade planctônica, especialmente fitoplâncton e macrófitas) ou alóctone (fragmentos vegetais e animais transportados da bacia vertente), naturalmente é maior a contribuição autóctone no sedimento lêntico. Entretanto, como os reservatórios do Sistema Salto possuem características oligotróficas à mesotróficas (Carvalho *et al.*, 2003), é possível que a presença de material autóctone não seja tão expressiva, e a entrada de material alóctone possa ser igualmente ou até mais importante, em função da pequena dimensão desses reservatórios. De acordo com Wetzel (1983), em lagos

oligotróficos de pequenas dimensões, geralmente, predomina o material orgânico de origem alóctone.

Os sedimentos do Sistema Salto, sejam eles lóticos ou lênticos, apresentam um alto conteúdo de MO em função do clima subtropical úmido, que favorece o acúmulo de MO em consequência da atividade microbiana restrita. Como praticamente não existem contribuições na forma de esgotos ou efluentes domésticos, a MO do sedimento tem origem provável na vegetação nativa da região à época do enchimento, consistindo basicamente de fragmentos vegetais e planctônicos em decomposição, onde grande parte do CT está associada às substâncias húmicas (Franzen *et al.*, a ser publicado).

Pela observação da FT, que representa o sedimento natural, se observa que as maiores concentrações dos nutrientes analisados (PT, PD, NT e CT) são encontradas no ambiente lêntico. Este fato pode ser explicado pelo efeito de concentração, provocado pela distribuição granulométrica mais fina e restrita, propiciada pela menor velocidade de fluxo, característica do ambiente lêntico, e que possibilita maior tempo para a acumulação de nutrientes no sedimento.

Já o efeito de diluição, provocado por uma distribuição granulométrica mais grosseira e extensa, normalmente encontrada nos sedimentos de ambientes lóticos, é estimulado pela maior velocidade de fluxo desse ambiente, que determina um menor tempo para ocorrência dos processos de fixação no sedimento (Barlow *et al.*, 2004). O efeito de diluição resulta em diminuição nos teores (Horowitz, 1991; Mudroch & Azcue, 1995), o que de fato ocorreu neste estudo em quase todos os nutrientes avaliados no sedimento lótico. A exceção foi PD, onde o sedimento natural (FT) apresentou as maiores médias em ambos os ambientes, porém, isto é explicado antes pelo maior tempo de secagem das frações peneiradas, do que pelas características granulométricas da fração.

Com exceção da FT, cuja umidade natural foi seca em estufa mais rapidamente, todas as demais frações separadas por meio do peneiramento a úmido tiveram um longo tempo de secagem em estufa (em torno de uma semana). Além do efeito da temperatura, este tempo pode ter sido suficiente para modificar o estado de oxidação das amostras, e ambos os efeitos podem ter influenciado diretamente a transformação de fósforo lábil (disponível) em não lábil (Novais & Smyth, 1999), propiciando diminuição dos teores de PD nas frações peneiradas.

4. CONCLUSÕES

A análise de variância revelou que as frações granulométricas exercem influência nas concentrações de PD, NT e CT no sedimento lântico, assim como em PT, NT e CT no sedimento lótico. Os resultados demonstram que, em ambos ambientes, a FT apresenta a maior média de PD, a F 63 possui maior média de CT e a F 31 obteve os maiores teores de PT. Houve um comportamento distinto entre os ambientes estudados somente para a variável NT, que apresentou maior média na F 465 do ambiente lântico e na F 31 do ambiente lótico.

A fração abaixo de 31 μm concentra a maior parte do PT em ambos ambientes, entretanto, no ambiente lótico as diferenças entre as frações granulométricas são mais significativas, provavelmente, devido à menor importância dos agregados de partículas na F 465 dos ambientes lóticos, relativamente aos ambientes lânticos.

A F 63, que corresponde a silte grosso, contém a maior parte do CT em ambos os ambientes, lântico e lótico, de modo que as frações abaixo de 63 μm apresentam as melhores condições para concentrar CT e PT em sedimentos aquáticos de ambos ambientes, incluindo NT nos ambientes lóticos.

Os resultados demonstram que a escolha de uma fração granulométrica para análise de nutrientes (fósforo, nitrogênio e carbono totais) em sedimentos aquáticos, pode ser realizada considerando o tipo de sedimento em questão, ou seja, preferencialmente na $F \leq 465 \mu\text{m}$ em ambientes lânticos e na $F \leq 63 \mu\text{m}$ em ambientes lóticos.

O peneiramento a úmido mostrou ser um procedimento apropriado para separação física do sedimento aquático quando este se destina à extração total dos nutrientes analisados, enquanto que a extração parcial de PD mostrou maiores resultados no sedimento natural. Isto acontece devido ao maior tempo de secagem em estufa das frações peneiradas a úmido, onde os fatores tempo, temperatura e potencial redox podem estar relacionados à transformação do fósforo lábil em não-lábil, ou à mudança de carga elétrica superficial em virtude da oxidação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARLOW, K.; NASH, D.; GRAYSON, R. 2004. Investigation phosphorus interactions with bed sediments in a fluvial environment using a recirculating flume and intact cores. **Water Research** 38: 3420-3430.

CARVALHO, E.; CYBIS, L.F.; YUNES, J.S.; MERTEN, G.H.; FRANZEN, M. 2003. O fósforo como um elemento limitante do crescimento fitoplanctônico nos reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétricas (RS). **Anais... IX Congresso Brasileiro de Limnologia**, Juiz de Fora, 2003.

CHAPRA, S.C. 1997. **Surface water quality modeling**. New York: McGraw-Hill. 844 p.

DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. 2009. Química da matéria orgânica do solo. Capítulo XI, páginas 1 a 72. *In*: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R. (Ed.) **Química e mineralogia do solo. Parte II: aplicações**. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, Viçosa.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370 p.

FRANZEN, M., MIZUSAKI, A. M. P., LELARGE, M. L. M. V., GUERRA, T. Impacto antropogênico no Arroio Sapucaia (RS): aplicação de balanço de massas aos fluxos hidrogeoquímicos e índices de contaminação nos sedimentos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. 2006.

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H. Fontes difusas de nutrientes para os reservatórios subtropicais em cascata do Sistema Salto (RS). [A ser publicado].

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; SILVA, V.L.; DUARTE, M.M.M.B.; DICK, D.P. Cinética e sorção de fosfato em sedimentos aquáticos tipo *Dy* e *Sapropel* com ênfase nos efeitos do potencial redox. [A ser publicado].

HATJE, V.; BIDONE, E.D. & MADDOCK, J.L. 1998. Estimation of the natural and anthropogenic components of heavy metal fluxes in fresh water Sinos River, Rio Grande do Sul State, South Brazil. **Environmental Technology**, 19: 483-487.

HOROWITZ, A. J. 1991. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2^a Edition, Lewis Publishers Inc., 136 p.

HOUSE, W.A. 1998. Interactions of non volatile micro-organic pollutants. *In*: PARKER, A.; RAE, J.E. (Ed.). **Environmental interactions of clays: clays and the environment**. Berlin: Springer. p. 55-86.

KISAND, A. & NÖGES, P. 2003. Sediment phosphorus release in phytoplankton dominated versus macrophyte dominated shallow lakes: importance of oxygen conditions. **Hydrobiologia**, 506-509: 129-133.

LIMA, E. de A.M. 2008. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco**. Tese de Doutorado. UFPE, Recife. 172 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. de. 1997. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2 Ed. Piracicaba: Potafos. 319 p.

- MCBRIDE, M.B. 1994. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University. 406 p.
- MEURER, E.J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C.A. 2004. Fenômenos de sorção em solos. *In*: MEURER, E.J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2. Ed. Rev. e Ampl. Porto Alegre: Genesis. p. 131-179.
- MOZETO, A. A. 2004. Sedimentos e particulados lacustres: amostragens e análises biogeoquímicas. *In*: BICUDO, C.E.M.; BICUDO, D.C. (Ed.). **Amostragem em limnologia**. São Carlos: Rima. p. 295–320.
- MUDROCH, A. & AZCUE, J.M. 1995. **Manual of aquatic sediment sampling**. Lewis Publishers. 218 p.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. 1999. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: UFV, DPS. 399 p.
- OWENS, P.N. & WALLING, D.E. 2002. The phosphorus content of fluvial sediment in rural and industrialized river basins. **Water Research** 36: 685-701.
- RODRIGUES, M.L.K. 1997. **Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da bacia hidrográfica do Rio Caí**. Porto Alegre. 124p. Dissertação de Mestrado em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SPARKS, D.L. 1999. **Soil physical chemistry**. 2 ed. Newark, Delaware: CRC Press. 399 p.
- SPOSITO, G. 2008. **The chemistry of soils**. 2 ed. Oxford University. 329 p.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. *et al.* 1995. **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre, Departamento de Solos da UFRGS. 174 p. (Boletim Técnico de Solos, 5).
- WETZEL, R.G. 1983. **Limnology**. 2 ed. Philadelphia: Saunders College. 760 p.

CAPÍTULO 5. CINÉTICA E SORÇÃO DE FOSFATO EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS TIPO *DY* (DIVISA, RS) E *SAPROPEL* (TAPACURÁ, PE) COM ÊNFASE NOS EFEITOS DO POTENCIAL REDOX

Franzen, M.; Cybis, L.F.; Merten, G.H.; Silva, V.L.; Duarte, M.M.M.B.; Dick, D.P.

RESUMO - Sedimentos orgânicos de origens distintas, representando os conteúdos predominantemente alóctones e autóctones (tipos *Dy* e *Sapropel* respectivamente), foram utilizados para testar a sorção e a cinética da sorção de fosfato em condições reduzidas e oxidadas. Para tal, água e sedimentos foram caracterizados em termos de nutrientes, elementos maiores e compartimentos da MO. Os experimentos envolvendo a sorção de fosfato foram conduzidos em laboratório utilizando suspensões de sedimentos em sistemas fechados, mantidos sob diferentes níveis de Eh no intervalo compreendido entre -200 e +400 mV. Os resultados indicaram que a sorção de fosfato é maior no sedimento tipo *Dy*, especialmente em condições reduzidas, ao passo que depois de oxidado, esse sedimento diminui sua capacidade de sorção. Já o tipo *Sapropel* demonstrou baixa capacidade sorptiva em condição reduzida, aumentando consideravelmente a velocidade e a capacidade da sorção depois de oxidado. As razões desse comportamento distinto são discutidas com base nas características geoquímicas desses sedimentos.

Palavras-chave: sedimentos aquáticos orgânicos, fosfato, redução, oxidação.

ABSTRACT - Organic sediments from different sources, *Dy* and *Sapropel* types, representing organic content, predominantly allochthonous and autochthonous, were used to test the capacity and kinetics of phosphate sorption in reduced and oxidized conditions. In order to do that, water and sediments were characterized in terms of nutrients, major elements and compartments of organic matter. The experiments concerning phosphate sorption were carried out using sediment suspensions in closed systems, kept under different levels of Eh in the interval between -200 and +400 mV. Results indicate that phosphate sorption is more important on *Dy* type sediment, especially in reduced conditions, whereas once oxidized this type of sediment has less sorption capacity. The *Sapropel* sediment type, however, showed low sorption capacity in reduced conditions, increasing considerably the speed and capacity of sorption after oxidized. The reasons for this distinctive behavior are discussed on the basis of the geochemical characteristics of these types of sediments.

Keywords: organic aquatic sediments, phosphate, reduction, oxidation.

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) presente em sedimentos aquáticos pode se encontrar sob diversas formas, algumas fortemente ligadas aos sedimentos, enquanto outras potencialmente móveis possibilitam sua mobilização e retorno para a coluna de água (Boström *et al.*, 1988; Rydin, 2000). Em águas naturais, P se encontra na forma de fosfato (PO_4), sendo transportado nas formas solúvel e particulada. Na forma solúvel, o PO_4 está imediatamente biodisponível, enquanto o particulado, por estar sorvido ao solo ou sedimento e à matéria orgânica, poderá ser liberado para o meio aquoso em função da alteração das condições ambientais.

A dinâmica do PO_4 nos ecossistemas aquáticos lênticos está altamente relacionada com o pH e o potencial redox (Eh) na interface água-sedimento (Moore & Reddy, 1994; Olila & Reddy, 1997), com a temperatura e a atividade microbológica (Jansson, 1988), com os níveis de fósforo solúvel na água intersticial e disponível no sedimento (Rydin, *op cit.*), com a presença de cálcio, ferro, alumínio e manganês (Boström *et al.*, 1988; Chistophoridis & Fytianos, 2006) e de outros aceptores alternativos de elétrons (Clavero *et al.*, 1997).

A solubilidade dos minerais de P é fortemente afetada pelas condições de oxi-redução da interface água-sedimento. Como as formas reduzidas das fases minerais de Fe e manganês (Mn) são mais solúveis que suas contrapartidas oxidadas, a liberação de fosfato é normalmente maior em condições anaeróbicas, mesmo em sedimentos ricos em Fe, porque a redução bacteriana reduz a precipitação de fosfatos férricos. Sob condições oxidadas, por outro lado, o PO_4 pode ser sorvido à superfície de óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} (Moore & Reddy, 1994).

A maioria dos estudos sobre sorção de fosfatos é conduzida em ambientes oxidados, onde o fosfato é preferencialmente sorvido em superfícies minerais positivamente carregadas, através de forças eletrostáticas e, principalmente, troca de ligantes, quando o fosfato substitui a hidroxila ou a H_2O da posição de coordenação de um íon metálico superficial. Este tipo de reação é favorecido em pH baixo, onde grupos OH^- aceitam prótons e então a troca de ligantes como forma de quimiossorção é favorecida (McBride, 2000; Sposito, 2008).

As condições ambientais usualmente encontradas no hipolímnio dos reservatórios profundos são de anaerobiose e pH em torno da neutralidade. Na coluna de água, a decomposição da MO é usualmente um processo aeróbio, enquanto que nos sedimentos, os caminhos são anóxicos devido ao rápido consumo de oxigênio (Gale & Reddy, 1994).

Golterman *et al.* (1998) acreditam que parte dos polifosfatos, que são as formas menos reativas do P, são representados por fitina e que, possivelmente, estariam associados aos ácidos

húmicos. Entretanto, para Gilbin *et al.* (2000), o fosfato se encontra mais associado à fração de ácidos fúlvicos do que aos ácidos húmicos. O fósforo pode ser sorvido pela MO do sedimento através de pontes de cátions, ou fazer parte da estrutura de moléculas orgânicas, mas geralmente em baixas concentrações (Chistophoridis & Fytianos, 2006).

A influência das condições redox afetando a retenção e/ou liberação de P já foi testada em sedimentos calcários que diferem quanto ao conteúdo de Fe e o grau de eutrofização (Olila & Reddy, 1997), em lagos rasos e eutróficos (Kisand & Nõges, 2003), em solos de turfa e ambientes de banhado (Litaor *et al.*, 2005) e ainda no tratamento de efluentes (Pratt *et al.*, 2007). Sabe-se que em condições oxidadas, a estabilidade dos óxidos de ferro e a sorção de fosfato são favorecidas (Olila & Reddy, 1997), enquanto que em condições reduzidas ocorre dissolução redutiva desses óxidos com os ânions associados (Shahandeh *et al.*, 2003; Pratt *op cit.*).

Com relação à influência da MO sobre a sorção de P, resultados obtidos em sedimentos carbonáticos com alto conteúdo orgânico demonstraram que a sorção de PO₄ e os efeitos do potencial redox são pequenos (Olila & Reddy, *op cit.*). Entre sedimentos mesotróficos e hipereutróficos, não foram observadas diferenças na cinética da sorção de PO₄ (Jin *et al.*, 2005), entretanto, neste caso as informações se basearam em amostras de diferentes localidades de um mesmo lago.

Na maioria dos ecossistemas aquáticos lênticos, o sedimento de fundo é orgânico (>10% CO) e, em função da origem dessa porção orgânica, autóctone ou alóctone, os sedimentos podem ser classificados como “*Gyttja*” ou “*Dy*”, respectivamente (Wetzel, 1993). Essa antiga classificação escandinava é aqui utilizada por representar a origem da matéria orgânica (MO) nos ambientes aquáticos, empregando o termo *Gyttja* para designar o material orgânico autóctone, finamente dividido, composto por fragmentos de plantas, plâncton, grãos inorgânicos e biogênicos (Hansen, 1959). O pH em torno da neutralidade é uma característica da *Gyttja*, que pode ser subdividida conforme sua formação em meio oxidado (*Gyttja*, propriamente dita) ou reduzido (*Sapropel*) (Kukal, 1971). Já o tipo *Dy* apresenta maior relação C/N e maior quantidade de substâncias húmicas. Sua cor é marrom e o tato gelatinoso (Hansen, *op cit.*).

Considerando que a disponibilidade de fosfato é um fator determinante do processo de eutrofização em represas, este trabalho visa determinar o efeito do Eh sobre a velocidade da sorção de PO₄ em sedimentos orgânicos, identificando melhores condições para retenção de P no sedimento. Para tal, foram realizados experimentos de cinética e sorção de fosfato em sedimentos orgânicos representados pelos tipos *Dy* e *Sapropel*, em condições reduzidas e oxidadas artificialmente.

2. METODOLOGIA

2.1. DESCRIÇÃO DOS LOCAIS AMOSTRADOS

O reservatório Divisa é o primeiro da série de reservatórios em cascata do Sistema Salto de Hidrelétricas, localizado em $50^{\circ}33'33,725''$ W e $29^{\circ}17'35,452''$ S, numa nascente da bacia hidrográfica do Rio Caí, região Nordeste do Rio Grande do Sul (RS), Brasil. Classificado como oligotrófico a mesotrófico (Carvalho *et al.*, 2003), este reservatório tem uma profundidade média de 10 m, com máxima de 18 m e área superficial de $2,25 \text{ km}^2$. A Figura 1 apresenta a localização e os pontos de amostragem nos reservatórios.

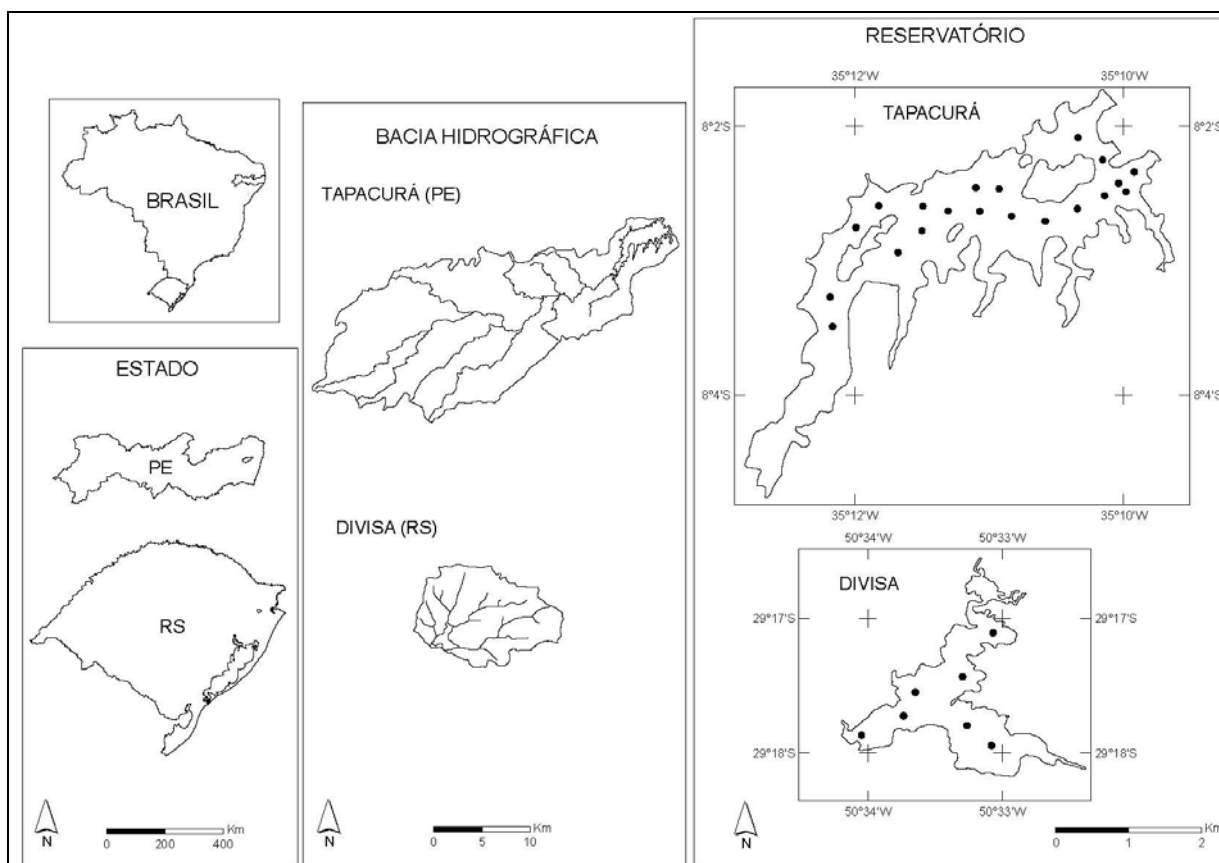


Figura 1: Localização dos reservatórios Divisa (RS) e Tapacurá (PE) e dos pontos de amostragem de sedimentos.

Tapacurá é o mais importante reservatório para abastecimento público da Região Metropolitana do Recife (PE), contribuindo com mais 25 % da água consumida. Com uma superfície de pouco mais de 10 km² e uma capacidade de acumulação de 94 milhões de m³ (Braga, 2001), se localiza em 35°10'57,151'' W e 08°2'36,708'' S, numa posição intermediária da bacia do Rio Capibaribe, região Leste do Estado de Pernambuco (PE), Brasil. Classificado como eutrófico a hipereutrófico (Ferreira *et al.*, 2001; Ferreira, 2002), possui uma profundidade média de 17 m e máxima de 23 m.

O Sistema Salto se localiza próximo ao trópico de Capricórnio, nos Campos de Cima da Serra do Rio Grande do Sul, em torno dos 800 metros de altitude, região em que o clima é subtropical úmido de altitude. Já a represa de Tapacurá se localiza a 100 metros do nível do mar, o clima é quente e úmido porque sua área de drenagem se encontra parcialmente inserida na Zona da Mata (úmida) e no Agreste pernambucano (sub-úmido).

2.2. COLETA E PRESERVAÇÃO

As amostras destinadas aos experimentos foram coletadas no período de outubro de 2008 a janeiro de 2009. A água foi coletada cerca de 2 metros acima do sedimento de fundo com garrafa *Van Dorn*. Alguns parâmetros de qualidade da água foram obtidos em perfil na coluna de água, diretamente, através de sonda multiparâmetros *Hydrolab* (temperatura (T), condutividade elétrica (CE), OD, pH e Eh). As amostras dos sedimentos de fundo foram coletadas no eixo central dos reservatórios, com draga tipo *Ekman*, e condicionadas em sacos plásticos sob atmosfera de N₂(g). Todas as amostras foram mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório e o início dos experimentos.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS E DA ÁGUA

Os procedimentos para preservação de amostras e análises em água seguiram as recomendações listadas em Standard (1999). As técnicas utilizadas nas determinações de fósforo disponível (PD), nitrogênio total Kjeldahl (NT) e carbono orgânico total (CT) em sedimentos se encontram detalhadas em Tedesco *et al.* (1995).

As análises de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono dissolvido total (CTD) foram determinadas nas amostras filtradas em membrana 0,45 µm, após descongelamento, em Analisador de Carbono Automatizado Shimadzu (modelo

VCSH).

Fósforo total (PT) e NT foram extraídos em uma única digestão a 350-375°C, com adição de peróxido de hidrogênio, H₂SO₄ concentrado e mistura de digestão. PT foi determinado pelo método vanadomolibdofosfórico, que atende um amplo espectro de concentrações e a leitura é feita em espectrofotômetro a 420 nm, de acordo com Malavolta *et al.* (1997). O teor de Fósforo Orgânico (Po) foi obtido pela diferença de peso entre PT e Fósforo Inorgânico (Pi), este último, obtido após a queima em mufla a 550°C durante 2 h (Olsen & Sommers, 1982), modificado pela digestão e determinação conforme os procedimentos adotados para PT.

A Tabela 1 apresenta as técnicas analíticas empregadas nas análises de água e sedimento.

Tabela 1: Metodologias empregadas nas análises de água e sedimento

	PARÂMETRO	MÉTODO	FONTE
Água	PTD	Digestão com persulfato de K em autoclave e determinação por ácido ascórbico	Standard (1999)
	oP	Ácido ascórbico	Murphy & Riley (1962)
	Alcalinidade	Volumetria	Standard (1999)
	SO ₄	Turbidimetria	Standard (1999)
	DQO	Refluxo fechado e determinação volumétrica	Standard (1999)
Sedimento	pH	Potenciômetro em suspensão solo 2,5: 1 água	Embrapa (1999)
	H + Al	Acetato de Cálcio 0,5 mol.L ⁻¹ em pH 7,0	Embrapa (1999)
	NT	Digestão com H ₂ SO ₄ à 375°C e destilação em micro-Kjeldahl	Tedesco <i>et al.</i> (1995)
	PF	Gravimetria	Allen (1989)
	Umidade	Gravimetria	Cauduro & Dorfman (1986)
	Densidade	Balão volumétrico	Cauduro & Dorfman (1986)
	Granulometria	Peneiramento e Pipetagem	Suguio (1973)

Em água: PTD, oP – Fósforo total e ortofosfato dissolvidos; CTD, COD, CID – Carbono total, orgânico e inorgânico dissolvidos; DQO – Demanda química de oxigênio. Em sedimento: H + Al – Acidez potencial; NT – Nitrogênio total Kjeldahl; PF – Perda ao fogo.

O ferro dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) foi extraído a 80°C, empregando-se solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em quatro extrações sucessivas (Mehra & Jackson, 1960). O ferro e o alumínio dos óxidos de baixa cristalinidade (Fe_o, Al_o) foram extraídos em solução de oxalato de amônio 0,2 mol.L⁻¹ à pH 3, no escuro (Schwertmann, 1964). Cálcio (Ca_t) e

Magnésio (Mg) trocáveis foram extraídos por solução de KCl 1 mol.L⁻¹ (Tedesco *et al.*, 1995). As determinações de Fe, Mn, Al, Ca e Mg foram realizadas por espectrometria de emissão atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 2100 DV).

O fracionamento químico da matéria orgânica e quantificação das frações foi realizado segundo Dick *et al.* (1998), sendo obtidas as frações: substâncias orgânicas de baixo peso molecular (C_{HCL}), substâncias húmicas solúveis em meio alcalino (C_{SHS}), as quais se subdividem em ácidos húmicos (C_{AH}) e ácidos fúlvicos (C_{AF}), e a fração humina (C_{HU}).

2.4. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Frascos de 6,5 litros equipados com eletrodos de potencial redox (Eh) e pH, sensores de temperatura (T), entrada de gases (N₂ e ar), escape de pressão e retirada de alíquotas, foram utilizados para receber as amostras, representando os diferentes níveis de Eh: -200, -100, +150, +300 mV (± 50 mV). Os frascos foram completados com água de fundo do reservatório para obtenção de uma suspensão na proporção de 1:100 (10 g de sedimento seco por litro), considerando sua umidade natural, densidade e o volume final da suspensão (5,5 L).

O conteúdo dos frascos foi protegido da contaminação atmosférica (selado com silicone) e da luz solar direta, mantido em temperatura controlada em sala refrigerada ($\approx 25^\circ \pm 1^\circ$ C), sob 12 h de agitação magnética (FISATOM, modelo 753), seguidos de 12h em repouso. Variações maiores de temperatura (Tabela 6) foram proporcionadas pelo uso de barras magnéticas maiores do que 3 cm.

No frasco do experimento, foram colocados eletrodos de Eh (platina) e de pH (ambos com referência interna) e de T (PT 100), cujos valores foram monitorados por medidor TECNOPON (MPA 210), com erros absolutos médios de pH $\pm 0,01$ e de temperatura $\pm 0,1^\circ$ C. Os níveis de Eh foram obtidos pela passagem de ar (aeróbico) ou gás N₂ (anaeróbico) pela suspensão de sedimento, o que se fizesse necessário em função do Eh pretendido, sob controle manual.

Toda a água utilizada nos experimentos foi filtrada em membrana de 0,45 μ m (Millipore®), para evitar a entrada de algas e material particulado e estocada sob refrigeração por até 48 horas. A preparação do sedimento envolveu o peneiramento à umidade natural em peneira de inox de 500 μ m e estocagem refrigerada, em atmosfera de nitrogênio ou ar, por um período máximo de 24 h até o início do experimento. A escolha da malha para o peneiramento objetivou

manter a integridade do sedimento natural e não excluir agregados que pudessem conter nutrientes, conforme Franzen *et al.* (2006).

Para a obtenção do equilíbrio, se considerou que o mesmo foi alcançado após um período mínimo de 12 h do contato água/sedimento e após atingir o Eh desejado (Olila & Reddy, 1997), admitindo-se um desvio de ± 50 mV (Köling, 2000). Embora o erro absoluto do instrumento sob calibração seja bem inferior ($\pm 0,11$ mV), a diferença de voltagem obtida com dois eletrodos de Eh idênticos, calibrados e submersos na mesma suspensão (± 40 mV) foi considerada mais aproximada ao erro de repetibilidade do instrumento. Após alcançar o potencial redox pretendido e antes de iniciarem as adições de P, 500 mL em sub-amostras foram retirados com seringa (50 mL), centrifugados (frascos de 100 mL) e filtrados ($0,45 \mu\text{m}$) para as determinações de oP, PT, CI, CT, SO_4 .

A Figura 2 apresenta os frascos em acrílico utilizados nos experimentos, com detalhes sobre as dimensões e a vedação dos orifícios.

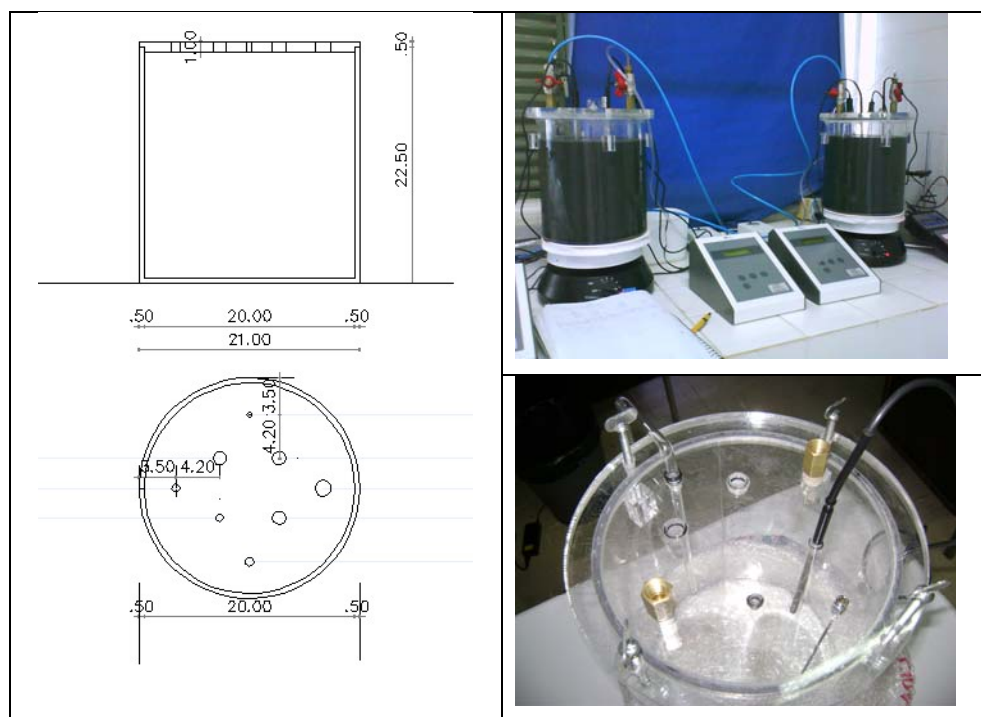


Figura 2: Frasco da suspensão (dimensões em cm) com detalhes da vedação e orifícios.

Foram realizados dois experimentos pilotos, seis experimentos com amostras de Tapacurá (PE) em duplicata (AB3, AB4, AB5, AB6, AB10, AB11) e cinco experimentos com amostras do

Divisa (RS) (A7, B7, A8, B8, A9). Os resultados de Tapacurá serão apresentados considerando a média dos dois experimentos.

Nos testes de sorção de P, às suspensões de sedimento foram adicionadas concentrações crescentes de P (KH_2PO_4 anidro, P.A., Merck), em cada nível de Eh desejado e a cada 24 h. Os níveis de P desejados (25, 50, 100, 200, 400 e $600 \mu\text{mol.L}^{-1}$) foram obtidos considerando o volume final da suspensão (5,5 L). A sorção foi determinada após 24 horas da adição de P.

Para os estudos de cinética, sub-amostras de 14 mL foram retiradas dos sistemas acima descritos para análises de ortofosfato (oP), em duplicata, imediatamente antes e depois de cada adição de P e nos seguintes intervalos de tempo: 0,1; 0,3; 0,6; 1; 2; 4; 6; 10 e 24 h. As sub-amostras foram centrifugadas e filtradas ($0,45 \mu\text{m}$) sob atmosfera aeróbica ou anaeróbica, dependendo do Eh desejado. A filtração sob atmosfera de N_2 (g) foi realizada em câmara de luvas descartável Aldrich® (*AtmosBag*).

A concentração inicial de P foi considerada a soma do P adicionado com o P nativo, e o P que desaparece da solução após os períodos de tempo especificados é considerado sorvido. Para os cálculos da cinética da reação assume-se que: a) a dessorção é zero em todos os casos; e b) a suspensão de sedimento tenha atingido o equilíbrio antes de cada adição de P.

2.5. AJUSTE DOS MODELOS DE SORÇÃO E CINÉTICA

O método de regressão linear foi aplicado para obtenção dos parâmetros de sorção e cinética, utilizando como referência o coeficiente de determinação (R^2) para escolha do modelo, e um nível de significância superior a 95% ($P_E < 0,05$) para aceite dos parâmetros de ajuste, através do *software* Origin 8.0.

2.5.1. Isotermas de Sorção de P

Quatro equações comumente empregadas para descrever a sorção de fosfato em solos e sedimentos aquáticos, Freundlich, Temkin, Gunary e Langmuir (Novais & Smyth, 1999) foram testadas para ajuste aos dados experimentais, dentre as quais, o modelo de Langmuir foi o que forneceu os melhores ajustes para os dois sedimentos.

A equação de Langmuir descreve uma isoterma típica de quimissorção e, em sua forma linear, é expressa como:

$$\frac{C_t}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{b}C_t$$

Onde: q - quantidade de P sorvido; a - constante relacionada com a energia de ligação; b - capacidade máxima de sorção de P (CMSP); e C_t - concentração de equilíbrio na solução.

Ao empregar a forma linear de Langmuir, se obtém a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) ($1/b$) e a energia de ligação (E_a) ($1/ab$). Como a CMAP reflete a capacidade de retenção do sedimento em relação ao P, mas não distingue o processo de adsorção da precipitação, neste trabalho, optou-se por uma denominação que amplia os tipos de arranjos incluídos, denominando-a Capacidade Máxima de Sorção de P (CMSP).

2.5.2. Cinética da sorção de P

Seis equações cinéticas comumente empregadas para descrever a sorção de fosfato em solos e sedimentos aquáticos foram testadas: 1ª Ordem, 2ª Ordem, Ordem Zero, Elovich, Parabólica e Potência (Pavlatou & Polyzopoulos, 1988; Sparks, 1999). O modelo de Elovich se mostrou mais adequado em grande parte dos casos, motivo pelo qual foi adotado para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

Assumindo que $q = 0$ em $t = 0$, a forma linear do modelo de Elovich pode ser expressa como:

$$q = (1/\beta)\ln(\alpha\beta) + (1/\beta)\ln t$$

Onde: q é a quantidade sorvida no tempo t ; α e β são constantes de ajuste.

3. RESULTADOS

3.1. QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO

Os reservatórios Divisa e Tapacurá apresentam características de qualidade da água efetivamente distintas (Tabela 2). A boa qualidade da água no Sistema Salto é evidenciada pelas baixas concentrações médias de PTD, oP, NTD, SO_4 , DQO e baixa Alcalinidade, em contraste com os altos teores desses parâmetros em Tapacurá.

Tabela 2: Aspectos de qualidade da água hipolimnética e parâmetros químicos médios dos sedimentos utilizados nos experimentos

	PARÂMETRO	UNIDADE	DIVISA ¹		TAPACURÁ ²	
			Média	DP ³	Média	DP ³
Água	T ⁴	(°C)	18,1	(1,56)	27,0	(0,45)
	CE ⁴	($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	99,2	(61,53)	453,0	(49,5)
	pH ⁴	-	6,82	(0,25)	7,44	(0,33)
	Eh ⁴	(mV)	-36,2	(58,5)	-121,0	(41,9)
	PTD	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	18,6	(0,5)	238,7	(36,2)
	oP	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	6,67	(3,6)	213,3	(39,7)
	CTD	(mg.L^{-1})	20,0	(8,1)	19,5	(9,6)
	CID	(%)	9,5	(2,0)	20,2	(15,6)
	COD	(%)	90,5	(2,0)	79,8	(15,6)
	NTD	(mg.L^{-1})	0,21	(0,18)	1,1	(1,4)
	SO ₄	(mg.L^{-1})	21,9	(11,1)	101,0	(35,9)
	DQO	(mg.L^{-1})	8,8	(1,0)	40,0	(8,3)
	ALC	($\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	8,77	(1,04)	77,6	(6,6)
Sedimento	Eh ⁴	(mV)	-142,8	(14,3)	-166,1	(14,5)
	CT	(%)	5,8	(0,17)	3,30	(0,43)
	NT	(%)	0,44	(0,08)	0,28	(0,06)
	PT	mg.kg^{-1}	962	(58,4)	816	(52,1)
	PI	(%)	68,5	(7,4)	62,5	(10,1)
	PO	(%)	31,5	(7,4)	37,5	(10,1)
	PD	(mg.kg^{-1})	12,8	(2,4)	41,5	(17,7)
	Fe _d	g.kg^{-1}	26,53	(3,95)	14,17	(1,98)
	Fe _o	g.kg^{-1}	14,92	(1,40)	9,58	(2,89)
	Al _o	g.kg^{-1}	3,98	(0,40)	1,66	(1,82)
	Ca _t	(mg.kg^{-1})	1138	(12)	1435	(125,0)
	Mg _t	(mg.kg^{-1})	387	(35)	1017	(118,0)
	pH	-	4,8	(0,3)	4,4	(0,1)
H+Al	($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	11,6	(2,2)	7,7	(1,2)	

Onde: Número de amostras (n): ¹ n = 5; ² n = 16; ³ DP – Desvio padrão; ⁴ Obtidos diretamente. Em água: T – Temperatura; CE – condutividade elétrica; Eh – Potencial redox; PTD, oP – P em Fósforo total e ortofosfato dissolvidos; CTD, COD, CID - Carbono total, orgânico e inorgânico dissolvidos; NTD - Nitrogênio total Kjeldal dissolvido; SO₄ - Sulfato; DQO - Demanda química de oxigênio; ALC – Alcalinidade. Em sedimento: Parâmetros analisados na fração < 500 μm ; CT – Carbono orgânico total; NT – Nitrogênio total Kjeldal; PT, PI, PO, PD – Fósforo total, inorgânico, orgânico e disponível; Fe_d, Fe_o – Ferro extraído por ditionito, oxalato; Al_o – Alumínio extraído por oxalato; Ca_t, Mg_t – Cálcio e magnésio trocáveis; e H+Al – Acidez potencial.

As diferenças entre os níveis de PTD, oP e NTD nos ambientes estudados refletem o nível trófico desses ambientes, oligotrófico no reservatório Divisa e eutrófico em Tapacurá. As causas para essas diferenças estão relacionadas aos usos do solo na bacia hidrográfica: o reservatório Divisa possui 96,3 % da sua área de contribuição coberta por campo e florestas, enquanto que a

bacia de Tapacurá é mais extensa e apresenta 90% de sua área ocupada com agricultura, pastagem e área urbanizada (Braga, 2001). Este último uso resulta no despejo de efluentes sem tratamento diretamente no rio Tapacurá à montante do barramento.

A concentração de carbono total dissolvido (CTD) é semelhante nos reservatórios, porém a menor proporção de COD (79,8%) e maior proporção de CID (20,2%) em Tapacurá indicam maior taxa de mineralização da matéria orgânica neste ambiente devido ao clima quente. O excesso de nutrientes (PTD, oP e NTD) e a elevada DQO nesse ambiente indicam crescimento irrestrito da atividade microbiana, o que resulta em valores mais baixos de Eh.

A ocorrência de florações algais em Tapacurá é frequente, em consequência dos elevados teores de nutrientes dissolvidos (Bouvy *et al.*, 2003), o que eleva a produção de CO₂ e também contribui para sua elevada alcalinidade.

Quanto aos atributos químicos do sedimento (Tabela 2), o Divisa possui maiores teores de CT, NT, PT, Fe_d, Fe_o e Al_o, além de acidez potencial (H+Al) mais elevada (Tabela 4). Este sedimento apresenta alto teor de fósforo total (962 mg.kg⁻¹), composto por aproximadamente 70% de PI e 30% de PO, dos quais apenas 1,4% são de fósforo disponível (13 mg.kg⁻¹). O valor da relação C/N de 13,2 e a cor marrom do sedimento Divisa, o classificam como *Dy*, ou seja, um sedimento orgânico rico em ácido húmico. Este tipo de sedimento é característico de lagos pequenos, onde a produtividade do litoral (plantas aquáticas com raízes, bentos e atividade microbiana heterotrófica) é dominante e ocorrem significativas entradas de material alóctone (Wetzel, 1993). Com relação à cristalinidade dos óxidos e hidróxidos de Fe, a razão Fe_o/Fe_d (0,56) indica baixa cristalinidade e elevada área superficial específica (Inda Jr. *et al.*, 2005), o que favorece a sorção de íons.

Em Tapacurá, por outro lado, o teor de óxidos e hidróxidos de Fe (Fe_d, Fe_o) e de Al (Al_o) é menor do que no Divisa, porém a razão Fe_o/Fe_d (0,68) é maior. Esse resultado indica maior proporção dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade neste ambiente, o que deve estar relacionado ao clima mais quente, que favorece as reações de decomposição da MO e um ambiente mais reduzido (dissolução redutiva). Os sedimentos possuem em média 3,3 % de CT e, apesar de semelhante o conteúdo de PT (816 mg.kg⁻¹), o teor de PD, que é uma forma fracamente ligada ao sedimento, é mais elevado (56 mg.kg⁻¹) em Tapacurá. O teor de PT distribui-se em 60% de Pi e 40% de Po e, essa relação aproximada entre Pi e Po indica maior importância da produtividade primária neste ambiente. Os sedimentos de Tapacurá possuem uma relação C/N (11,8) mais próxima dos sedimentos tipo *Gyttja* (C/N < 10), que caracteriza o material húmico neutro, rico em compostos nitrogenados e enxofre (Wetzel, 1993).

O fato da relação C/N em Tapacurá ser levemente superior ao limite da *Gyttja* indica a ocorrência de húmus ácido neste ambiente, ocorrendo uma transição entre os tipos (Wetzel, 1993). De fato, esse sedimento possui pH ácido (em média 4,4), mas devido aos elevados teores de NTD e SO₄ dissolvidos no hipolímnio e à cor do sedimento, cinza esverdeado ao preto (e malcheiroso), o tipo que mais se assemelha a este sedimento é o *Sapropel*, que corresponde ao tipo *Gyttja* formado em condições reduzidas.

As características granulométricas, físicas e a distribuição da MO em compartimentos húmicos também difere entre os sedimentos estudados (Tabela 3).

Tabela 3: Características físicas dos sedimentos, teores e proporções dos compartimentos húmicos da matéria orgânica

PARÂMETROS	DIVISA ¹	TAPACURÁ ²
Areia (%)	64,3	45,8
Silte (%)	15,2	22,1
Argila (%)	20,5	32,1
d ₅₀ (mm)	0,063	0,016
Densidade (g.cm ⁻³)	2,7	2,3
Umidade (%)	81,2	72,3
PF (%)	16,8	13,6
CT ³	64,2	30,8
C _{HCL} ³	1,9	2,5
C _{SHS} ³	31,4	9,4
C _{AF} ³	6,4	4,05
C _{AH} ³	25	5,35
C _{HU} ³	31,0	18,9
C _{HCL} / C _T	0,03	0,08
C _{SHS} / C _T	0,49	0,31
C _{HU} / C _T	0,48	0,61
C _{AH} / C _{SHS}	0,80	0,57
C _{AF} / C _{SHS}	0,20	0,43

Onde: Número de amostras (n): ¹ n = 5; ² n = 16; ³ Teores médios em g.kg⁻¹ e n = 2 ; PF – Perda ao fogo; C_T, C_{HCL}, C_{SHS} - Carbono total, solúvel em meio ácido, solúvel em meio básico; C_{AF}, C_{AH} - Ácido fúlvico, húmico; C_{HU} - Humina.

A diferença entre os teores médios de CT nos sedimentos apresentados nas tabelas 2 e 3 se deve aos diferentes métodos empregados (combustão úmida e seca, respectivamente), além do número de amostras representadas em cada média.

O sedimento Divisa apresenta textura mais grosseira (64,3% areia) do que Tapacurá (45,8% areia) que, por sua vez, possui maiores quantidades de silte (22,1%) e argila (32,1%) (Tabela 3). O diâmetro médio (d_{50}) demonstra que pelo menos 50% das partículas são inferiores à areia muito fina (0,063 mm) no sedimento Divisa e silte médio (0,016 mm) em Tapacurá, refletindo a origem distinta desses sedimentos. Por outro lado, a densidade, umidade e perda ao fogo (PF) são maiores no Divisa em função do maior conteúdo orgânico do que em Tapacurá.

O sedimento Divisa apresenta maior razão C_{SHS}/C_T (0,49) do que Tapacurá (0,31), indicando maior reatividade da MO, em função da maior proporção de substâncias húmicas funcionalizadas (SHS) (solúveis em meio básico) (Dick *et al.*, 2009), que correspondem aos ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF). O valor de 0,8 para a razão C_{AH}/C_{SHS} indica a predominância de AH em relação a AF.

Em Tapacurá, além de haver menor teor de MO, esta é formada por uma maior proporção de humina ($C_{HU}/C_T = 0,61$), seguida por SHS ($C_{SHS}/C_T = 0,31$) e, em menor proporção, por substâncias húmicas de baixo peso molecular ($C_{HCL}/C_T = 0,08$). Em contraste ao sedimento Divisa, em Tapacurá a proporção de AH (0,57) é semelhante à de AF (0,43).

A HU é pouco reativa, hidrofóbica e estabelece forte associação com minerais, tornando-se praticamente insolúvel em meio aquoso. A interação hidrofóbica pode se tornar expressiva, recobrando minerais com estruturas de baixa densidade de cargas da MO (Dick, *op cit.*). Nas frações de C_{HCL} e AF, principalmente, estão presentes ácidos orgânicos que podem competir com o PO_4 na medida em que aumenta o número de grupos carboxilas e hidroxilas (Novais & Smyth, 1999). Estes grupos funcionais apresentam maior afinidade por cátions polivalentes e, conseqüentemente, são mais efetivos em solubilizar fosfatos, tanto os de Fe e Al como os de Ca (Dick, *op cit.*).

3.3. SORÇÃO DE FOSFATOS

As curvas de sorção de fosfato apresentadas na Figura 3 se caracterizam por uma elevada afinidade relativa do sortivo pelo sorvente, que tende a diminuir com a saturação dos sítios de sorção. As adições de P no sedimento Divisa foram de até $600 \mu\text{mol.L}^{-1}$, enquanto no reservatório Tapacurá as adições foram de até $200 \mu\text{mol.L}^{-1}$ para as condições experimentais de ambiente reduzido (A3, B5) e $400 \mu\text{mol.L}^{-1}$ para as condições de ambiente oxidado (A11, A6).

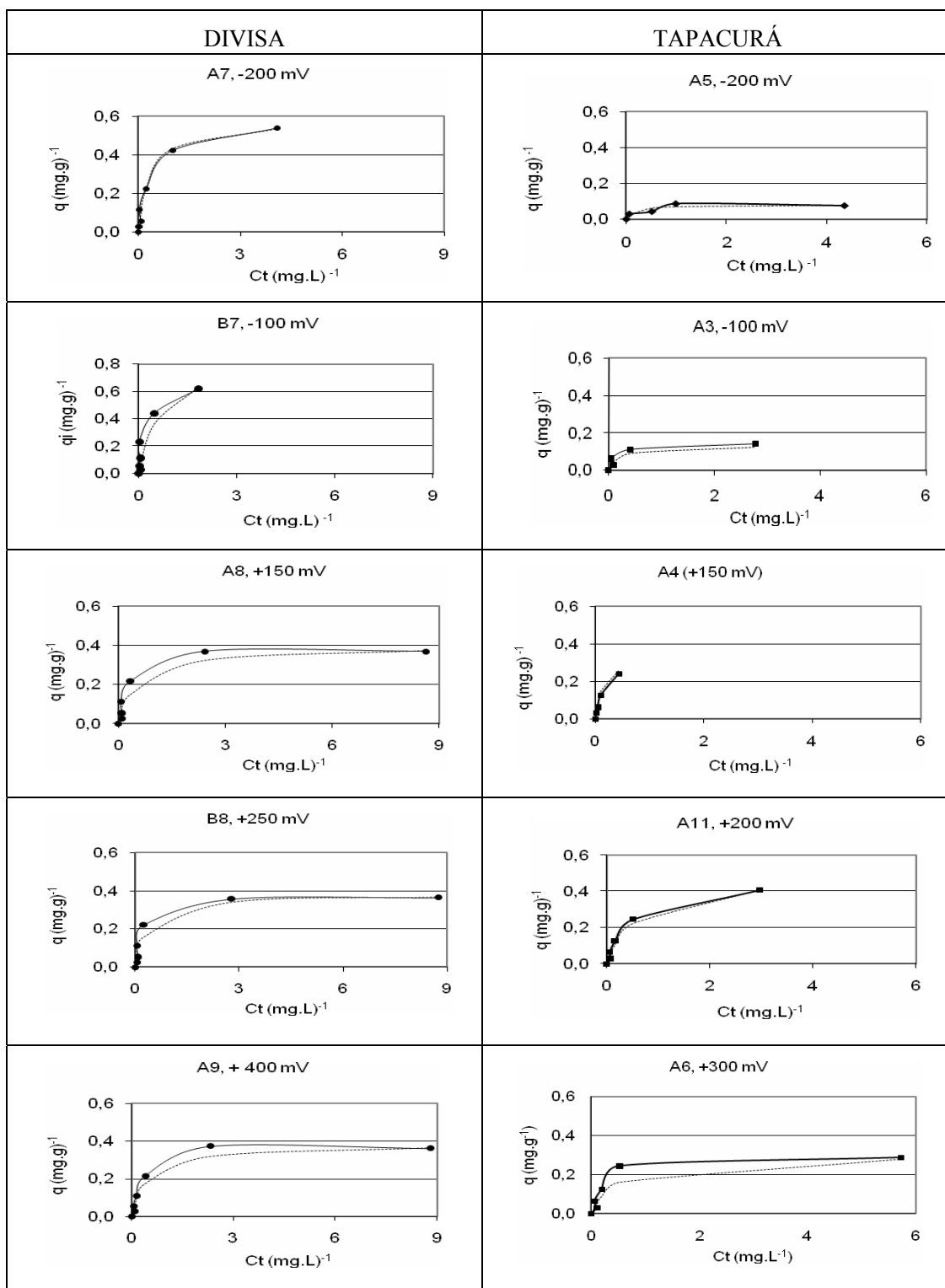


Figura 3: Isotermas de sorção de fosfato medidas e calculadas pelo modelo de Langmuir (linha tracejada) em função do Eh.

No Divisa, as adições de P na condição reduzida (- 200 mV), não chegaram a saturar todos os sítios disponíveis, enquanto que em condições oxidadas, a saturação ocorreu a partir da adição de 400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de P (Figura 3).

Em Tapacurá (Figura 3), a condição reduzida se caracteriza por baixos níveis de sorção e a quantidade sorvida (q) permanece constante após a adição de 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de P. Quando oxidado, esse sedimento apresenta aumento da quantidade sorvida até um nível de oxidação intermediário (+200 mV), a partir do qual a sorção diminui e a saturação dos sítios é alcançada (+300 mV).

A Tabela 4 apresenta as condições experimentais em que os experimentos foram realizados. Por se tratar de um sistema dinâmico, o potencial redox não permanece constante, a menos que seja controlado com a entrada de gases (N_2 ou ar). Entretanto, este processo prejudicava os resultados obtidos na cinética (AB3, AB4 e AB5), e, portanto, se optou por trabalhar com intervalos maiores de Eh, realizando-se a entrada de gases para manter o nível de Eh desejado apenas no final do dia.

Tabela 4: Condições experimentais dos experimentos de sorção de fosfato em sedimentos

Experimento	Eh				pH		Temperatura		
	Teórico ²	Média ³	Inicial ⁴	Final ⁵	Inicial	Final	Média	Variação ⁶	
DIVISA	A7	-200	-194	-277	-140	7,1	6,4	26	2
	B7	-100	-91	-275	125	6,9	5,6	26	2
	A8	150	174	77	201	5,7	5,4	25	2
	B8	250	256	151	237	5,5	5,4	25	2
	A9	400	409	150	567	5,5	5,3	26	3
TAPACURÁ	AB5 ¹	-200	-178	-186	-83	7,2	7,0	27	3
	AB3 ¹	-100	-109	-127	-98	6,6	5,7	29	7
	AB4 ¹	150	152	137	215	5,0	4,4	27	2
	AB11	200	173	59	388	6,4	3,8	25	5
	AB6	300	307	213	386	4,7	3,8	28	2

Onde: ¹ Nível de Eh controlado pela entrada de gases; ² Valor teórico aproximado ao valor da média; ^{3,6} Média e variação do período de duração do experimento; ^{4,5} condições experimentais; Eh (mV); Temperatura (°C).

O potencial redox de águas naturais não visa o valor em si, mas representa um potencial misto, que serve às previsões geoquímicas para o comportamento do sistema. Sua determinação não pode ser feita com maior acurácia do que ± 50 mV, pois desvios similares ocorrem com dois eletrodos metálicos idênticos ligados a um mesmo electrodo de referência (Kölling, 2000). Como o pH não foi tamponado, a diminuição do pH mais acentuada em Tapacurá reflete a menor quantidade de grupos funcionais de superfície em função do menor teor de MO, representada por CT e PF (Tabela 3), que resulta em menor capacidade de tamponamento.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de Langmuir, a energia de ligação (E_a) e a capacidade máxima de sorção de P (CMSP). Em potencial reduzido (-200 mV), a CMSP é maior no Divisa do que em Tapacurá, chegando ao valor de 580 mg.kg^{-1} . Depois de oxidado (+250 mV), esse sedimento diminui em 35% a sua capacidade de adsorver fosfato (381 mg.kg^{-1}) e mantendo-se relativamente constante para condição de Eh mais elevado.

Tabela 5: Parâmetros da equação de Langmuir para sorção de fosfato em função do Eh

	Eh	Experimento	Intercepto (a)			Declividade (b)		Langmuir	
			R ²	a	ϵ_a	b	ϵ_b	Ea	CMSP
DIVISA	-200	A7	0.974	0.589	0.217	1.725	0.126	2.9	580
	-100	B7	0.456 ^{ns}	0.768 ^{ns}	0.400 ^{ns}	1.173 ^{ns}	0.514 ^{ns}	ns	ns
	150	A8	0.975	1.409	0.662	2.516	0.181	1.8	397
	250	B8	0.994	0.883	0.333	2.628	0.089	3.0	381
	400	A9	0.984	1.237	0.557	2.589	0.149	2.1	386
TAPACURÁ	-200	A5	0.994	1.938	2.181	12.460	0.972	6.4	80
	-100	AB3*	0.978	1.518	1.187	7.907	0.699	5.2	131
	150	AB4*	0.978	0.456	0.053	3.002	0.264	8.0	336
	200	AB11*	0.946	1.272	0.319	2.023	0.236	1.6	495
	300	AB6*	0.974	1.534	1.174	3.328	0.274	2.2	301

Onde: Eh (mV); AB * = valores correspondem à média entre duplicatas (A e B) do experimento; a - intercepto; b - declividade; ϵ - erro aleatório; E_a - energia de ligação (L.mg^{-1}); CMSP - capacidade máxima de sorção de fosfato (mg.kg^{-1}); ns - não significativo à $P_E < 0,05$.

A hipótese para explicar este comportamento baseia-se na alteração das cargas de superfície dos sorventes e no tipo de sorvente. Em condições reduzidas, (-200 mV) as superfícies dos óxidos de ferro apresentam predominante carga negativa, uma vez que o pH do meio se situa em torno da neutralidade (7,1 - 6,4) e, portanto, próximo ao seu PCZ (Sparks, 1999). Nesta

situação, o principal sorvente de fosfato é a MO, que por meio de pontes de cátions (principalmente Al^{3+} , Fe^{3+} e Ca^{2+}) e com a participação de carboxilas desprotonadas, retém o ânion (Dick, et al., 2009). Este mecanismo não é relevante para a superfície de carga negativa dos óxidos de ferro, uma vez que o grupo FeOH não realiza interações via ponte de cátions na mesma intensidade que as carboxilas (Sposito, 2008).

Com o aumento do Eh, ocorre simultaneamente a diminuição do pH neste ambiente (Tabela 4), levando ao aumento das cargas de superfície positivas dos óxidos de ferro. Nessas condições, os óxidos de ferro passam a ser o principal sorvente de fosfato e a MO passa a competir com o ânion inorgânico pelos os sítios de sorção. Devido ao elevado teor de MO, o bloqueio dos sítios de sorção que interagem com a carboxila da MO é relevante, e a sorção de P diminui no sedimento Divisa.

No sedimento Tapacurá ocorre comportamento inverso ao observado no Divisa. A CMSP é baixa (80 mg.kg^{-1}) na condição reduzida (- 200 mV) e aumenta conforme aumenta o Eh; em condição de + 200 mV, a CMSP corresponde à 618,8% (495 mg.kg^{-1}) da observada em condição de - 200 mV (Tabela 7). Neste sedimento, o teor de MO é baixo (Tabelas 2 e 3) e, portanto, em condição reduzida, onde a MO é o principal sorvente, devido ao elevado pH de 7,15, a CMSP é baixa comparativamente à Divisa. Ao elevar-se o Eh, o pH do meio diminui e os óxidos de ferro assumem maior importância na retenção de P, o que também foi verificado por Pratt *et al.* (2007), em condição oxidada (+ 300 mV) e ácida (4,9). Nesta condição, a competição da MO com o fosfato pelos sítios de sorção é menos acentuada do que no Divisa, devido ao seu teor relativamente baixo em Tapacurá. Adicionalmente, o baixo grau de cristalinidade dos óxidos de ferro e o d_{50} do sedimento neste ambiente (Tabelas 3 e 4), contribuem para o aumento da sorção de P nas condições oxidadas.

3.4. CINÉTICA DA SORÇÃO DE FOSFATOS

As curvas cinéticas da sorção de fosfato após a adição de $400 \mu\text{mol P.L}^{-1}$, em condições reduzida (-200 mV) e oxidada (+150 mV), obtidas e calculadas pelo modelo de Elovich, são apresentadas na Figura 4, onde se observa o ajuste dos dados ao modelo e o comportamento desses sedimentos.

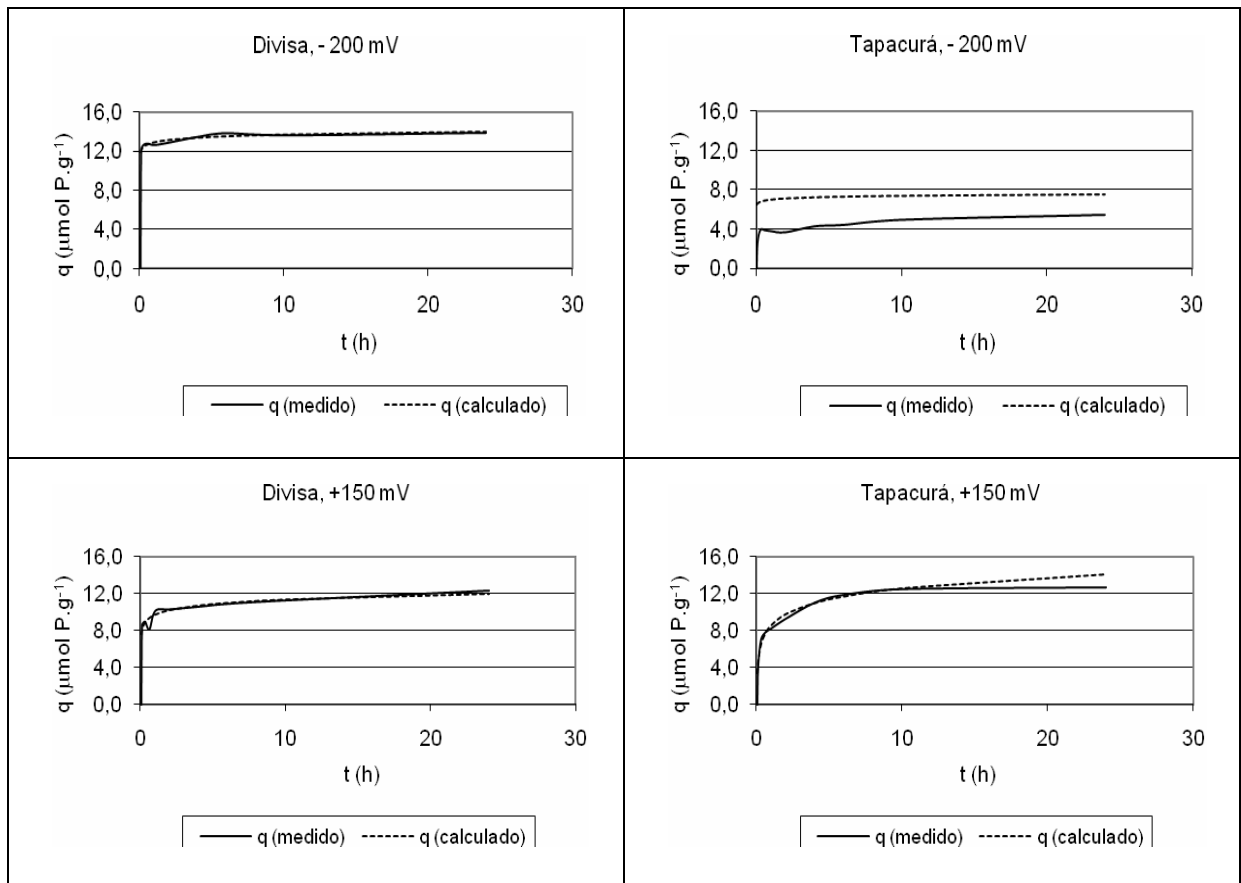


Figura 4: Cinética da sorção de fosfato medida e calculada pelo modelo Elovich em função do Eh.

Neste nível de adição ($400 \mu\text{mol P.L}^{-1}$), a sorção de P foi mais elevada no sedimento Divisa na condição reduzida ($> 13 \mu\text{mol.g}^{-1}$), e se manteve praticamente inalterada na condição oxidada ($\approx 12 \mu\text{mol.g}^{-1}$), enquanto que o sedimento de Tapacurá sorveu menos na condição reduzida ($\approx 5 \mu\text{mol.g}^{-1}$), aumentando consideravelmente na condição oxidada ($> 12 \mu\text{mol.g}^{-1}$). A Figura 4 demonstra que o modelo de Elovich se ajustou bem aos dados obtidos no Divisa e Tapacurá neste nível de adição ($400 \mu\text{mol P.L}^{-1}$), exceto na condição reduzida (- 200 mV) em Tapacurá, motivo pelo qual seus parâmetros cinéticos não são apresentados na Tabela 6.

Os parâmetros cinéticos de Elovich (α e β) apresentados na Tabela 6 foram selecionados entre os experimentos que apresentaram coeficientes de correlação $R^2 \geq 0,7$, com nível de significância superior à 95% ($P_E \leq 0,05$). Consequentemente, os níveis de potencial redox e de adição de P não são os mesmos para os estudos com Divisa e Tapacurá.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos da equação de Elovich estimados para sorção de fosfato em função do Eh

	Adição	Parâmetro	Eh			
			-200	-100	150	250
DIVISA	400	α	5,45E+15	-x-	5,74E+05	4,66E+04
		β	3,08	-x-	1,42	1,21
	600	α	3,19E+15	7,51E+09	1,86E+06	1,90E+05
		β	2,13	1,27	1,19	1,01
TAPACURÁ	50	α	2,22E-08	-x-	1,56E-02	1,56
		β	18,45	-x-	9,35	5,52
	100	α	1,28E+04	-x-	1,81E+02	4,66E+02
		β	5,65	-x-	2,44	2,6
	200	α	6,59E+02	-x-	1,99E+02	-x-
		β	3,22	-x-	1,01	-x-
	400	α	-x-	-x-	2,06E+02	1,04E+02
		β	-x-	-x-	0,59	0,97

Onde: Eh (mV); Adição ($\mu\text{mol P.L}^{-1}$); α ($\mu\text{mol P.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e β ($\mu\text{mol P.g}^{-1}$)⁻¹.

Segundo Chien & Clayton (1980), as constantes α e β não possuem significado físico diretamente. Entretanto, como β é obtido a partir da declividade na função $q \times \ln t$, é inversamente relacionado à velocidade da reação. Em ambos os sedimentos, ocorreram diminuições de β com o aumento da oxidação do meio, indicando que, de maneira geral, a velocidade da sorção aumenta neste sentido, e este comportamento foi mais acentuado no sedimento de Tapacurá do que no Divisa.

O parâmetro α , de modo geral, diminui com a oxidação em ambos os sedimentos. Como as diferenças entre os valores de α nas condições reduzida e oxidada se tornam cada vez menores nas adições maiores de P, tanto no Divisa quanto em Tapacurá, se infere que α provavelmente reflete a ocupação dos sítios de sorção de fosfato. Segundo Chien *et al.* (1980), a constante α depende do tipo de solo ou sedimento, porque os sítios aptos à sorção de fosfato podem estar presentes, em variedade e quantidade diferentes, nos diversos tipos de solos e sedimentos aquáticos.

No sedimento Divisa, os valores inferiores de β em comparação a Tapacurá indicam que a velocidade da sorção é maior, porém, sua variação é menos acentuada e, portanto, este aumento

de velocidade com a oxidação é menos expressivo. Adicionalmente, o sedimento Divisa apresenta valores de α maiores (da ordem de 10^{10}) em condições redutoras do que oxidadas, indicando que existe um maior número de sítios para sorção de fosfato na condição reduzida.

No caso de Tapacurá, os valores elevados de β indicam que a velocidade é comparativamente menor, porém, a variação acentuada de β com a oxidação demonstra que a velocidade aumenta significativamente neste processo. A exceção a este comportamento ocorreu na adição de $400 \mu\text{mol P.L}^{-1}$, em que o aumento de β reflete diminuição da velocidade à medida que se aproxima o nível de saturação dos sítios disponíveis para sorção. Este comportamento está de acordo com os dados de sorção no equilíbrio, onde se tem o aumento da CMSP em condições oxidadas somente até + 200 mV (Tabela 5).

Os valores de α são inferiores em Tapacurá, provavelmente, porque existem menos sítios disponíveis para sorção de fosfato e, com a oxidação, α diminui na medida em que os sítios vão sendo ocupados.

4. CONCLUSÕES

A sorção de P no sedimento Divisa (tipo *Dy*) foi 6 vezes maior do que no sedimento de Tapacurá (tipo *Sapropel*), na condição reduzida. Classificado como *Dy* em função da sua elevada relação C/N, o sedimento Divisa possui maior teor de MO, constituída em grande parte por AH, o que confere elevada reatividade a fração orgânica. Acredita-se que a MO seja o principal sorvente do P na condição reduzida, através de pontes de cátions entre as cargas negativas da MO e o fosfato. O sedimento Divisa também possui alta acidez potencial (H+Al) e proporção de óxidos e hidróxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade, características que favorecem a sua capacidade sortiva.

Em Tapacurá, o sedimento apresenta menor teor de MO e de nutrientes. Em contrapartida, os teores de nutrientes dissolvidos (PTD, NTD e SO_4^{2-}) no hipolímnio são maiores nesse reservatório. A presença relativamente maior de compostos nitrogenados conduz à menor relação C/N, que devido à formação em meio reduzido, caracteriza o tipo *Sapropel*. Este sedimento apresenta baixa CMSP na condição reduzida devido ao baixo teor de MO e maior proporção de humina. Isto, aliado à maior proporção de cargas negativas (expressa pela alcalinidade do meio), não favorece a sorção de fosfato. Os maiores teores de fósforo disponível (PD) refletem a baixa CMSP deste sedimento.

Com a oxidação, entretanto, diminui a CMSP de sorção do sedimento Divisa em 35%, enquanto que Tapacurá aumenta em torno de 600%. Essa diferença de comportamento pode ser explicada em parte pelos diferentes teores de MO nos dois reservatórios, uma vez que após oxidação do meio, o pH diminui e as cargas superficiais dos óxidos e hidróxidos de Fe passam a ser positivas, atraindo P, que passa a competir com a MO pelos sítios de sorção. Como o teor de MO no Divisa é muito elevado, sua CMSP diminui.

Em Tapacurá, por outro lado, a oxidação causa uma diminuição mais acentuada do pH, porque ele tem menos MO e menor capacidade de tamponamento. A maior sorção de P nesta condição ocorre devido à mudança de carga superficial dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, que passam a atrair ânions como o fosfato. Como o teor de MO é menor e a proporção de óxidos de Fe amorfos é elevada, a competição da MO com o P não chega a ser relevante, o que favorece o aumento da CMSP nesta condição.

Em ambos sedimentos ocorre aumento da velocidade de sorção de P com o aumento da condição oxidada do meio, porém em Tapacurá, esse aumento é muito maior, conforme indicam os dados de parâmetro cinético β de Elovich.

A utilização da oxidação como forma de aumentar a sorção de fosfato em sedimentos aquáticos, entretanto, precisa ser avaliada com cautela, através de estudos que demonstrem se o aumento da sorção é constatado, qual o nível de oxidação ótimo para sorção, bem como investiguem a ocorrência eventual de efeitos paralelos que afetem o meio, tal como a remobilização de metais pesados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, S.E. (1989). **Chemical analysis of ecological materials**. 2 ed. Blackwell Scientific Publications, London.

BARLOW, K.; NASH, D.; GRAYSON, R. 2004. Investigation phosphorus interactions with bed sediments in a fluvial environment using a recirculating flume and intact cores. **Water Research** 38: 3420-3430.

BOSTRÖM, B.; ANDERSEN, J.M.; FLEISCHER, S.; JANSSON, M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 170, p. 229-244.

BOUVY, M.; NASCIMENTO, S.M.; MOLICA, R.J.R.; FERREIRA, A.; HUSZAR, V.; AZEVEDO, S.M.F.O. 2003. Limnological features in Tapacurá reservoir (northeast Brazil) during a severe drought. **Hydrobiologia** 493: 115-130.

- BRAGA, R. 2001. (Coord.) **Gestão ambiental da bacia do rio Tapacurá** – Plano de Ação. Universidade Federal de Pernambuco / CTG / DECIVIL / GRH; Recife: Ed. Universitária da UFPE. 101 p.
- CARVALHO, E.; CYBIS, L.F.; YUNES, J.S.; MERTEN, G.H.; FRANZEN, M. 2003. O fósforo como um elemento limitante do crescimento fitoplanctônico nos reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétricas (RS). **IX Congresso Brasileiro de Limnologia**, Juiz de Fora, 2003.
- CAUDURO, F.A. e DORFMAN, R. 1986. **Manual de ensaios de laboratório e de campo para irrigação e drenagem**. PRONI: IPH/UFRGS, Porto Alegre, RS, 216p.
- CHIEN, S.H. & CLAYTON, W.R. 1980. Application of Elovich Equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 44: 265-268.
- CHIEN, S.H.; CLAYTON, W.R.; McCLELLAN, G.H. 1980. Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 44: 260-264.
- CHISTOPHORIDIS, C. & FYTIANOS, K. 2006. Conditions affecting the release of phosphorus from surface lake sediments. **J. Environ. Qual.** 35: 1181-1192.
- CLAVERO, V.; GARCÍA-SANCHEZ, M.J.; NIELL, F.X.; FERNÁNDEZ, J.A. 1997. Influence of sulfate enrichment on the carbon dioxide and phosphate fluxes across the sediment-water interface, **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 345, p. 59-65.
- DICK, D. P. 1998. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.
- DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. 2009. Química da matéria orgânica do solo. Capítulo XI, páginas 1 a 72. *In*: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R. (Ed.) **Química e mineralogia do solo. Parte II: aplicações**. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, Viçosa.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370 p.
- FERREIRA, A. 2002. **Dinâmica do fitoplâncton de um reservatório hipereutrófico (Tapacurá, Recife, PE), com ênfase em *Cylindrospermopsis raciborskii* e seus morfótipos**. Thesis da Universidade do Rio de Janeiro.
- FERREIRA, A.; HUSZAR, V.; NASCIMENTO, S.; MOLICA, R.; BOUVY, M. 2001. Associações fitoplanctônicas em um reservatório eutrófico do semi-árido de Pernambuco (Tapacurá, PE) dominado por *Cylindrospermopsis raciborskii* e cianofíceas coloniais. **Anais... VIII Congresso Brasileiro Limnologia**, João Pessoa, Brasil.
- FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; SOUZA, R.A.S. 2006. Fracionamento físico de fósforo e nitrogênio em sedimentos de ambientes aquáticos lênticos. *In*: **Anais... VII Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos**, Porto Alegre, RS. P.

- GAST, R.G. 1977. Surface and colloid chemistry. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America. p. 27-73.
- GILBIN, R.; GOMEZ, E.; PICOT, B. 2000. Phosphorus and organic matter in wetland sediments: analysis through gel permeation chromatography. **Agronomie**, Paris, v. 20, p. 567-576.
- GOLTERMAN, H.; PAING, J.; SERRANO, L.; GOMEZ, E. 1998. Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 364, p. 99-104.
- HANSEN, K. 1959. The terms *Gyttja* and *Dy*. **Hydrobiologia**, v.13, n.4: 309-315.
- INDA JR., A.V.; KÄMPF, N.; GIASSON, E.; SILVA, J.A.L. 2005. Cinética da dissolução redutiva da goethite and hematite em solos poligenéticos. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 553-561.
- JANSSON, M. 1986. Nitrate as a catalyst for phosphorus mobilization in sediments. In: SLY, P.G. (Ed.). **Sediments and water interactions**. New York: Springer. p. 387-391.
- JANSSON, M. 1988. Phosphate uptake and utilization by bacteria and algae. **Hydrobiologia** 170: 177-189.
- JIN, X.; WANG, S.; PANG, Y.; ZHAO, H.; ZHOU, X. 2005. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 254: 241-248.
- KISAND, A. & NÖGES, P. 2003. Sediment phosphorus release in phytoplankton dominated versus macrophyte dominated shallow lakes: importance of oxygen conditions. **Hydrobiologia**, 506-509: 129-133.
- KÖLLING, M. (2000) – Comparison of different methods for redox potential determination in natural waters. In: **Redox: Fundamentals, Processes and Applications** (Eds. J. Schuring; H.D. Schulz; W.R. Fischer; J. Bottcher & W.H.M. Duijnsveld), Springer, pp. 42-54.
- KUKAL, Z. 1971. **Geology of recent sediments**. Academic Press Prague, Czechoslovakia. 490 p.
- LITAOR, M.I.; REICHMANN, O.; HAIM, A.; AUERSWALD, K.; SHENKER, M. 2005. Sorption characteristics of phosphorus in peat soils of a semiarid altered wetland. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 69: 1658-1665.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. de. 1997. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Potafos. 319 p.
- MCBRIDE, M.B. 2000. Chemisorption and precipitation reactions. In: SUMNER, M.E.(Ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC. p.265-302.

- MEHRA, J.P. & JACKSON, M.L. 1960. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, v.7, p. 317-327.
- MOORE, P.A.; REDDY, K.R. 1994. Role of Eh and pH on phosphorus geochemistry in sediments of Lake Okeechobee, Florida. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 955-964.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Anal. Chem.** 27: 31-36.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. 1999. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 399 p.
- OLILA, O.G.; REDDY, K.R. 1997. Influence of redox potencial on phosphate-uptake by sediments in two sub-tropical eutrophic lakes. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 345, p. 45-57.
- OLSEN, S.R.; SOMMERS, L.E. 1982. Phosphorus. *In*: PAGE, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2. 2 ed. Madison: American Society of Agronomy. p. 403-430.
- PAVLATOU, A. & POLYZOPOULOS, N.A. 1988. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: the relevance of the Elovich equation. **J. Soil Sci.** 39: 425-436.
- PRATT, C.; SHILTON, A.; PRATT, S.; HAVERKAMP, R.G.; ELMETRI, I. 2007. Effects of redox potential and pH changes on phosphorus retention by melter slag filters treating wastewater. **Environ. Sci. Technol.** 41: 6585-6590.
- RODEN, E.E.; WETZEL, R. G. 2002. Kinetics of microbial Fe (III) oxide reduction in freshwater wetland sediments. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 47, n. 1, p.198-211.
- RYDIN, E. 2000. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. **Water Research** 34 (7): 2037-2042.
- SCHWERTMANN, U. 1964. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. **Z. Pflanzenernähr Düng Bodenkd**, v. 105, p. 194-202.
- SHAHANDEH, H.; HOSSNER, L.R.; TURNER, F.T. 2003. Phosphorus relationships to manganese and iron in rice soils. **Soil Sci.** 168 (7): 489-500.
- SPARKS, D.L. 1999. **Soil physical chemistry**. 2 ed. Newark, Delaware: CRC Press. 399 p.
- SPOSITO, G. 2008. **The Chemistry of soils**. 2 ed. 329 pp.
- STANDARD methods for examination of water and wastewater. 1999. 20th ed. Washington: American Public Health Association.
- SUGUIO, K. 1973. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blücher. 317 p.

TEDESCO, M. J. *et al.* 1995. **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2. ed. rev e ampl. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS. 174 p. (Boletim Técnico [de Solos] / UFRGS. Departamento de Solos, n. 5).

WETZEL, R.G. 1993. *Limnologia*. Trad. Boavid, M.J. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. **Limnology**. 2 ed. 1983. Philadelphia: Saunders College. 760 p.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O *primeiro estudo* que compõe este trabalho se propõe a identificar as possíveis causas para a fertilização que causou uma floração de cianobactérias, num sistema de reservatórios subtropicais, em cascata, oligotróficos a mesotróficos e limitados por fósforo. Para isto, foram identificados os usos do solo na bacia hidrográfica, as possíveis fontes, pontuais e difusas, dos nutrientes principais (C, N, P), e estimados os teores de PT, NT, CT e PD em solos, água e sedimento de fundo de tributários, considerados como potenciais fontes externas desses nutrientes. Adicionalmente, a carga interna dos reservatórios também foi avaliada, considerando que a maior parte dos nutrientes se encontra no estado sólido e esta pode ser considerada uma possível fonte pontual de nutrientes para o sistema de reservatórios do Sistema Salto (RS).

Resultados mostraram que as fontes externas isoladamente, tanto pontuais quanto difusas, não contribuem de forma a comprometer os reservatórios com o aporte de nutrientes. Os usos do solo contribuem para a manutenção da qualidade da água, pois os teores de PT em solos e sedimentos das fontes externas mais importantes (campo, florestamento) não excedem os teores relativos à mata nativa da própria região, e os usos que contribuem com teores elevados de PT e demais nutrientes (agrícola e urbano), foram pouco significativos em termos de área drenada (menos de 2%). Adicionalmente, a produção de sedimentos na bacia é baixa, o que colabora para uma contribuição pouco expressiva das fontes externas.

As áreas de campo, que representaram mais de 74 % da ocupação da bacia hidrográfica, apresentaram os maiores teores de PT em águas dos tributários, porém esses valores ($< 6 \mu\text{g.L}^{-1}$) podem ser considerados baixos, se comparados aos limites estabelecidos para a Classe 1 da Resolução Conama 357 / 2005, em tributários diretos ($25 \mu\text{g.L}^{-1}$) e ambientes lênticos ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$). Sendo assim, dificilmente esses teores de PTD e usos do solo poderiam ser responsáveis pela fertilização das águas. Entretanto, foram observados incrementos de N e C em águas de tributários nas áreas de florestamento, que podem aumentar a susceptibilidade do ecossistema aquático, uma vez que quando houver oP disponível, poderá haver o aumento da produtividade primária.

Como resultado das características de uso do solo e do clima subtropical úmido, cujas temperaturas baixas na maior parte do ano retardam a decomposição dos compostos orgânicos, de origem predominantemente alóctone e vegetal, os sedimentos de fundo dos reservatórios do Sistema Salto apresentaram concentrações elevadas de CT, NT e PT e, especialmente de PD, quando comparado aos teores encontrados em solos e sedimentos de tributários da região,

indicando que esta poderia ser uma fonte significativa para a fertilização das águas, caso houvesse circulação da água hipolimnética. Entretanto, a referida floração ocorreu no verão, período em que normalmente se desenvolve estratificação em corpos de água relativamente profundos, o que provavelmente conferia estabilidade à coluna de água.

O *segundo estudo* que integra esta tese demonstra a ocorrência de estratificação térmica no reservatório Divisa, do Sistema Salto (RS) e verifica a possibilidade de circulação da água hipolimnética nesta condição. A estratificação físico-química da coluna de água em três camadas foi demonstrada através de perfis verticais de parâmetros de qualidade da água, entre os quais principalmente a T e o OD. As concentrações de PTD na água aumentaram com a profundidade, assim como a CE, a turbidez e a clorofila-a na zona fótica. Neste caso, a carga interna poderia ser responsável pela fertilização das águas em duas situações: caso houvesse ventos suficientemente fortes para quebrar a estabilidade imposta pela estratificação, ou pela abertura de comportas de fundo, ocasionando a exportação de nutrientes dissolvidos para os reservatórios situados à jusante.

Resultados indicam que, sob estratificação, a circulação da água hipolimnética dificilmente ocorreria, pois somente eventos climáticos extremos provocariam ventos capazes de inverter a massa líquida. A circulação de águas metalimnéticas, contudo, seria uma possibilidade mais provável, já que ventos moderados poderiam induzir afloramento da termoclina. Porém, as águas metalimnéticas normalmente possuem maiores concentrações de N, não de P. Então, apenas em situações em que o vento fosse excepcionalmente forte e duradouro, como no caso da passagem de ciclones extratropicais severos, a fertilização da coluna de água poderia ser induzida pelo transporte de substâncias do hipolímnio.

A outra possibilidade de transferência de P do hipolímnio poderia ser desencadeada pela abertura de comportas de fundo do reservatório Divisa, tendo em vista que este procedimento é ocasionalmente utilizado para regularização dos níveis de água dos reservatórios Blang e Salto, aumentando o risco de proliferação de algas nesses reservatórios, especialmente se ocorrer em período de estiagem. A abertura das comportas de fundo quando o reservatório permanece longo período de tempo fechado, caso do Divisa, propicia a ressuspensão e liberação de um estoque muito grande de nutrientes até então retidos nos sedimentos, cuja entrada em forma dissolvida nos reservatórios à jusante, numa situação de estiagem, seria uma causa provável para a ocorrência de uma floração de cianobactérias.

A abertura de comportas de fundo, neste caso, deveria ocorrer periodicamente com o objetivo de liberar a carga nutriente aos poucos e não concentrada uma vez a cada um ou dois

anos, quando ocorre a estiagem. Uma alternativa seria proceder à abertura periódica das comportas, sempre observando que as condições climáticas não favoreçam o desenvolvimento de florações, mesmo havendo a disponibilidade de nutrientes. As condições mais propícias para a abertura das comportas seriam: i) época de chuvas, porque aumenta o volume de água e a turbidez, diminuindo a transparência da água e a entrada de luz; ii) inverno, por causa das baixas temperaturas; e iii) tempo nublado após a ocorrência da chuva. Em períodos como o outono e a primavera, as temperaturas já são amenas e já existem condições favoráveis para a ocorrência de florações, então, o bloqueio da insolação direta nos dias encobertos e a baixa transparência da água propiciada pela chuva, seriam condições atenuadas para épocas mais quentes em que a abertura tivesse que ocorrer.

Quando chega ao ambiente aquático, parte do fosfato é consumida ainda no epilímnio, sendo decomposta por microorganismos e reassimilada pela comunidade fitoplanctônica; a outra parte que não é prontamente liberada deposita-se no sedimento, onde após a decomposição e dependendo das condições físico-químicas do meio, ficará retido ou será liberado para a coluna de água. A quantidade de fosfato reciclado depende das condições físico-químicas do meio e da taxa de decomposição da matéria orgânica. Em condições ambientais normais, a sedimentação de fosfato excede o total liberado pelos sedimentos, resultando em acumulação após certo período de tempo.

A susceptibilidade do ecossistema aquático com relação à carga interna de P depende das características químicas, granulométricas e mineralógicas dos sedimentos aquáticos, que determinam sua capacidade de reter P.

O *terceiro estudo* avalia o fracionamento físico do sedimento aquático para a análise química de nutrientes. Considerando que a capacidade de atração do sedimento está diretamente relacionada à presença de cargas elétricas superficiais, que por sua vez se encontram em maior quantidade nas frações finas ($< 63 \mu\text{m}$) do sedimento. Lá se encontram os minerais que apresentam carga elétrica superficial, entre eles os óxidos, hidróxidos e argilominerais. Porém, nos sedimentos aquáticos assim como nos solos, a presença de MO favorece a formação de agregados de variados tamanhos, justamente em função da presença de cargas elétricas superficiais. Nesses agregados se encontram partículas finas, cimentadas por óxidos, hidróxidos, carbonatos ou ligados por *coatings* de matéria orgânica, onde também podem estar presentes quantidades significativas de nutrientes.

Análises químicas de nutrientes destinadas à comparação dos teores obtidos em sedimentos aquáticos com as suas fontes, incluindo áreas consideradas não enriquecidas como

níveis de *background*, devem focar os teores totais, e a separação física em um intervalo granulométrico menor do que 63 μm é recomendada. O fracionamento físico do sedimento aquático para a análise química em intervalos granulométricos selecionados pode ser útil para concentrar os sedimentos finos, onde se encontram os elementos de interesse, a exemplo dos elementos-traço em sedimentos lóticos, ou para padronizar o material a ser analisado, no intuito de comparar os teores obtidos em sedimentos de características, ambientes ou procedências distintas.

A análise química de nutrientes (CT, NT, PT e PD) no sedimento natural (FT) do Sistema Salto e em intervalos granulométricos selecionados (465-63 μm ou agregado (F 465), 63-31 μm ou silte grosso (F 63), e $F < 31 \mu\text{m}$ ou silte médio + argila (F 31)), revelou que as frações granulométricas exercem influência sobre as concentrações de PD, NT e CT no sedimento lântico, assim como em PT, NT e CT no sedimento lótico.

Em ambos os ambientes, a FT apresentou a maior média de PD, provavelmente em função do menor tempo de secagem, demonstrando que as análises dos teores disponíveis, assim como os estudos envolvendo a dinâmica do P em sedimentos aquáticos, devem ser preferencialmente conduzidos no sedimento natural. A F 63 apresentou maior média de CT, provavelmente estabilizado na forma de complexos organominerais e a F 31 obteve os maiores teores de PT, devido à afinidade com óxidos e hidróxidos. A F 31 concentra a maior parte do PT em ambos ambientes, entretanto, no ambiente lótico as diferenças entre as frações granulométricas são mais significativas, provavelmente devido à menor tendência de formação de agregados, onde a energia do ambiente resulta em partículas minerais nos intervalos maiores e complexos organominerais nos intervalos menores.

Com um comportamento distinto entre os ambientes estudados, NT apresentou maiores médias na F 465 do ambiente lântico e na F 31 do ambiente lótico, provavelmente devido à elevada susceptibilidade dos compostos nitrogenados frente à degradação. A maior energia do ambiente lótico resulta que o NT passa a ser concentrado nas frações mais finas ($F < 31$), onde se encontra protegido por complexos organominerais mais estabilizados.

Portanto, a escolha de uma fração granulométrica para análise dos nutrientes em sedimentos aquáticos, pode ser realizada considerando o objetivo da análise e o tipo de sedimento em questão. As frações $< 63 \mu\text{m}$ (F 63 e F 31) concentraram CT e PT nos sedimentos aquáticos de ambos os ambientes, incluindo NT nos ambientes lóticos. Se o objetivo da análise for determinar os nutrientes principais (CT, NT e PT) em sedimentos de ambientes lóticos, os

resultados confirmam que as análises devem ser realizadas na fração $\leq 63 \mu\text{m}$. Se por outro lado, os sedimentos forem de ambientes lânticos, as análises devem ser preferencialmente realizadas nas frações $\leq 465 \mu\text{m}$, para incluir os agregados.

Porém, se o objeto de estudo for um sedimento de ambiente lântico, que apresente uma proporção de argila e silte largamente superior a 50%, então a análise poderá ser conduzida no sedimento natural, entretanto, comparações só poderão ser feitas após a correção do efeito de diluição ou matriz, o que alarga o grau de incerteza da medição.

Convém ressaltar que resultados obtidos em análises de frações granulométricas selecionadas, somente poderão ser comparados com aqueles obtidos no mesmo intervalo granulométrico ou fração, por isso, convém escolher o melhor proveito a ser tirado das análises (em termos comparativos, se com valores da literatura, ou com determinação de *background* e amostragens locais), para a escolha da preparação mais indicada para a análise química, caso a caso.

Quanto ao peneiramento a úmido, este mostrou ser um procedimento apropriado para a separação física do sedimento aquático quando este se destina à extração total dos nutrientes. A extração parcial de PD mostrou maiores resultados no sedimento natural. Isto acontece devido ao maior tempo de secagem em estufa das frações peneiradas a úmido, onde os fatores tempo, temperatura e a mudança de Eh podem estar relacionados à transformação do fósforo lábil em não-lábil, através da migração do P para o interior de minerais ou agregados, ou da mudança de carga elétrica superficial das partículas em função da oxidação. É também por esta razão que as análises destinadas à especiação química e à dinâmica de fósforo devem ser conduzidas no sedimento natural e, para tal, ele pode ser peneirado à umidade natural.

Já que o sedimento de fundo pode funcionar tanto como fonte quanto como estoque de P para o ecossistema aquático, se torna importante entender as condições que favorecem a retenção ou a liberação de P nos ecossistemas aquáticos.

A sorção de P em sedimentos siliciclásticos e orgânicos depende, primeiramente, da quantidade de fósforo presente no sedimento de fundo e na água sobrejacente, da presença relativa de Fe e Al e de outros aceptores alternativos de elétrons no sedimento, das condições ambientais (Eh, pH, temperatura) e da presença de MO, que também pode atuar de forma decisiva nos processos de transferência de fase do P.

Uma boa parte da literatura especializada, especialmente aquela que se dedica às ciências do solo, relaciona a dinâmica do P principalmente com os componentes inorgânicos, entre os

quais o Fe, Al e Ca. Entretanto, nos ambientes aquáticos lênticos, geralmente, os sedimentos são orgânicos e, ainda assim, a sorção de P é relacionada aos elementos maiores. À matéria orgânica, são atribuídas duas influências opostas: favorecer ou competir com o P pelos sítios disponíveis para a sorção.

A condição redutora que prevalece no hipolímnio dos reservatórios relativamente profundos resulta do consumo de O₂ na decomposição de MO. As reações de oxirredução consomem íons H⁺ e a MO os repõe para o meio, mantendo o pH em torno da neutralidade. Nestas condições, a maioria dos óxidos e hidróxidos de Fe se encontra carregado negativamente e a dissolução redutiva ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) favorece a liberação de íons Fe²⁺ em solução, liberando P. Através de cátions que se ligam à MO, o P pode ser adsorvido e, desta forma, a presença de MO pode favorecer a retenção de P no sedimento na condição reduzida.

Quando a presença de Fe no sedimento é significativa, as trocas entre água e sedimento estão muito relacionadas ao potencial redox. Em condições reduzidas, a literatura relata que a liberação de P é normalmente maior por causa da dissolução redutiva. Em condições oxidadas, ao contrário, a retenção de P nos óxidos e hidróxidos é favorecida, aumentando a sorção de P nesta condição.

Por isso, testar os efeitos da oxidação sobre a capacidade e a velocidade da sorção de P em sedimentos aquáticos orgânicos, identificando as melhores condições para a retenção de P, foram os objetivos *do quarto estudo*. Para tal, foram escolhidos locais contrastantes sob os aspectos físicos, químicos e biológicos, especialmente no que diz respeito ao clima e à origem da MO, alóctone e autóctone, os reservatórios Divisa (do Sistema Salto, RS) e Tapacurá (PE), respectivamente.

Os resultados indicam que a sorção de fosfato é maior no sedimento Divisa (tipo *Dy*), especialmente em condições reduzidas, ao passo que depois de oxidado, esse sedimento diminui sua capacidade de sorção. Já o sedimento de Tapacurá (tipo *Sapropel*) demonstrou baixa capacidade sorativa em condição reduzida, aumentando consideravelmente depois de oxidado. As razões para tal comportamento foram atribuídas, basicamente, à diferença percentual e do tipo de MO presente nestes sedimentos.

Divisa (Sistema Salto, RS) é um reservatório subtropical, oligotrófico à mesotrófico, onde ainda que os sedimentos de fundo possuam elevado conteúdo de MO e nutrientes, a concentração de PT na água é baixa, resultado da elevada capacidade de sorção do sedimento em relação ao P. A MO, formada essencialmente por ácidos húmicos, apresenta elevada reatividade e oferece, juntamente com o Al, elevada acidez potencial e capacidade de resistência às mudanças de pH.

Este sedimento possui também elevados teores de Fe e Al amorfos ou na forma de óxidos e hidróxidos de baixa cristalinidade, o que aumenta a área superficial específica desses óxidos e também favorece a sorção de P.

Já Tapacurá (PE) é um reservatório tropical, eutrófico à hipereutrófico, que apresenta elevadas concentrações de nutrientes dissolvidos (PTD, NTD e SO_4) no hipolímnio, e menores teores de MO e nutrientes no sedimento de fundo. Os teores elevados de PD no sedimento de fundo refletem a reduzida capacidade de retenção de P. Neste sedimento, as características que dificultam a sorção de P incluem: presença relativamente elevada de compostos nitrogenados, sulfatos e alcalinidade na água (o excesso de ânions suprime a adsorção de cátions e de complexos ternários com PO_4), o baixo conteúdo de CT no sedimento e baixa reatividade da MO (com maior proporção de humina).

Com a oxidação, diminui a sorção de P do sedimento Divisa em 35 %, enquanto que Tapacurá aumenta em torno de 600 %. Essa diferença de comportamento pode ser explicada, pelo menos em parte, pelo conteúdo de MO, uma vez que depois de oxidado, o pH do sedimento diminui e as cargas superficiais dos óxidos e hidróxidos (Fe, Mn, Al) se tornam positivas, atraindo P. No sedimento Divisa, o P passa a competir com a MO pelos sítios de afinidade em óxidos e hidróxidos e, como a quantidade de MO é muito alta, a sorção diminui.

Em Tapacurá, por outro lado, a oxidação causa uma diminuição mais acentuada do pH porque o sedimento tem menos MO e acidez potencial. O aumento da sorção de P nesta condição ocorre devido à mudança de carga superficial dos óxidos e hidróxidos de Fe, que passam a atrair ânions como o fosfato. Com menor quantidade de MO e maior proporção de óxidos de Fe amorfos, a competição da MO com o P não chega a ser significativa, favorecendo o aumento da sorção nesta condição.

A escolha do modelo de Elovich para descrever a velocidade da sorção de P, levou em consideração o maior número de experimentos satisfatoriamente representados pelo modelo em todas as condições experimentais testadas e em ambos os sedimentos, apesar de que em alguns casos, um ou outro modelo pudesse descrever melhor a cinética da sorção de P. A velocidade expressa pelo parâmetro β de Elovich demonstra que ambos os sedimentos apresentam aumento da velocidade de sorção na condição oxidada, porém em Tapacurá, esse aumento é muito mais acentuado, em função da menor resistência ao rebaixamento do pH, o que resulta em mudança da carga elétrica superficial dos óxidos mais rapidamente.

A utilização da oxidação como forma de aumentar a sorção de fosfato em sedimentos aquáticos, entretanto, precisa ser avaliada com cautela, através de estudos que demonstrem: i) se

este efeito é constatado; ii) qual o nível de oxidação ótimo para sorção; iii) quais os efeitos da oxidação sobre o pH do meio (sedimento e água sobrejacente) e sobre a solubilização de metais pesados para o ambiente.

Por fim, outras sugestões para dar prosseguimento à pesquisa sobre a dinâmica do P nos ecossistemas aquáticos lênticos incluem: a) a repetição do experimento com maior controle do potencial de oxidação utilizando o processo automatizado para a entrada de gases; b) em duas situações, sob agitação e com a água sobrejacente estagnada, para isolar e quantificar os processos difusivos; c) incluir a dessorção do P adicionado com o tempo e as mudanças ambientais; e d) confirmar os mecanismos de associação entre o P e a fase sólida, utilizando técnicas de Espectroscopia e Microscopia Eletrônica, que podem fornecer informações sobre as superfícies sólidas com resolução atômica e / ou molecular, o que pode corroborar os mecanismos propostos em estudos de cinética e equilíbrio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADVANCES IN AQUATIC MICROBIOLOGY. 1977. London: Academic Press. v. 1. 381 p.

AHARONI, C.; SPARKS, D.L.; LEVINSON, S.; RAVINA, S. 1991. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 1307-1312.

AHARONI, C.; SUZIN, Y. 1982a. Application of Elovich equation to the kinetics of occlusion: Part 1. Homogeneous microporosity. **Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 1**, London, v. 78, p. 2313-2320.

AHARONI, C.; SUZIN, Y. 1982b. Application of Elovich equation to the kinetics of occlusion: Part 3. Heterogeneous microporosity. **Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 1**, London, v. 78, p. 2329-2336.

AHL, T. 1979. Natural and human effects on trophic evolution. **Archiv fur Hydrobiologie. Ergebnisse der Limnologie**, Stuttgart, v. 13, p. 269-277.

ALLEN, S.E. (1989). **Chemical analysis of ecological materials**. 2 ed. Blackwell Scientific Publications, London.

ANDERSEN, J.M. 1982. Effects of nitrate concentration in lake water on phosphate release from sediment. **Water Research**, Oxford, v. 16, p. 1119-1126.

ANDERSEN, J.M. 1975. Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments. **Archiv fur Hydrobiologie**, Stuttgart, v. 76, p. 411- 419.

ANDERSON, D.E.; GRAF, D.L. 1978. Ionic diffusion in naturally occurring aqueous solutions: use of activity coefficients in transition state models. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 42, p. 251-262.

ANTENUCCI, J. & IMBERGER, J. 2001. On internal waves near the high-frequency limit in an enclosed basin. **J. Geophys. Res.** 106:22465-22474.

ARBOLEDA VALENCIA, J. 1973. **Teoria, diseño y control de los procesos de clarificación del agua**. Lima: CEPIS. 558 p.

ATKINSON, R.J.; HINGSTON, E.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. 1970. Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reactions at solid-liquid interfaces. **Nature**, London, v. 226, p.148-149.

AUBRIOT, L.; WAGNER, F.; FALKNER, G. 2000. The phosphate uptake behaviour of phytoplankton communities in eutrophic lakes reflects alterations in the phosphate supply. **European Journal of Phycology**, Cambridge, v. 35, p. 255-262.

BACCINI, P. 1985. Phosphate interactions at the sediment-water interface. In: STUMM, W. (Ed.). **Chemical processes in lakes**. New York: John Wiley. p. 189-205.

- BAIRD, C. 2002. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Brookman.
- BARLOW, K.; NASH, D.; GRAYSON, R. 2004. Investigation phosphorus interactions with bed sediments in a fluvial environment using a recirculating flume and intact cores. **Water Research**, Oxford, v. 38, p. 3420-3430.
- BENDATI, M.M.; MAIZONAVE, C.R.M.; FACCHIN, J.M.J.; THEWES, M.R.; ADAIME, H.S. 2005. Ocorrência de floração de cianobactéria *Planktothrix mougeotii* no Lago Guaíba em 2004: atuação do DMAE no abastecimento público. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária E Ambiental, 23., 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005.
- BERNER, E.K. & BERNER, R.A. 1996. **Global environment: water, air and geochemical cycles**. Prentice Hall, New Jersey. 376 p.
- BERNER, R.A. 1980. **Early diagenesis: a theoretical approach**. Princeton: Princeton University. 241 p.
- BOSTRÖM, B.; ANDERSEN, J.M.; FLEISCHER, S.; JANSSON, M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 170, p. 229-244.
- BOUVY, M.; NASCIMENTO, S.M.; MOLICA, R.J.R.; FERREIRA, A.; HUSZAR, V.; AZEVEDO, S.M.F.O. 2003. Limnological features in Tapacurá reservoir (northeast Brazil) during a severe drought. **Hydrobiologia** 493: 115-130.
- BRAGA, R. 2001. (Coord.) **Gestão ambiental da bacia do rio Tapacurá – Plano de Ação**. Universidade Federal de Pernambuco / CTG / DECIVIL / GRH; Recife: Ed. Universitária da UFPE. 101 p.
- CANADIAN sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. 1993. Hull: National Guidelines and Standards Office.
- CARLSON, R.E. 1977. A trophic state index for lakes. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 22, p. 361-369.
- CARMICHAEL, W.W. 1996. Liver failure and human death at a hemodialysis center in Brazil: microcystins as a major contributing factor. **Harmful Algae News**, Paris, v. 15, p. 11.
- CARMOUZE, J. P. 1994. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Edgar Blucher/Fapesp. 253 p.
- CARVALHO, E.; CYBIS, L.F.; YUNES, J.S.; MERTEN, G.H.; FRANZEN, M. 2003. O fósforo como um elemento limitante do crescimento fitoplanctônico nos reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétricas (RS). **Anais...** IX Congresso Brasileiro de Limnologia, Juiz de Fora, 2003.
- CASTELLAN, G.W. 1973. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico. v. 2.
- CAUDURO, F.A.; DORFMAN, R. 1988. **Manual de ensaios de laboratório e de campo para irrigação e drenagem**. Porto Alegre: Proni. 216 p.

CHAPMAN, D.L. 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. **Philosophical Magazine**, London, v. 25, n. 6, p. 475-481.

CHAPRA, S.C. 1997. **Surface water quality modeling**. New York: McGraw-Hill. 844 p.

CHAPRA, S.C.; TARAPCHAK, S.J. 1976. A chlorophyll *a* model and its relationship to phosphorus loading plots for lakes. **Water Resources Research**, Washington, v. 12, n. 6, p. 1260-1264.

CHIEN, S.H.; CLAYTON, W.R. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 265-268.

CHIEN, S.H.; CLAYTON, W.R.; McCLELLAN, G.H. 1980. Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 44: 260-264.

CHISTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K. 2006. Conditions affecting the release of phosphorus from surface lake sediments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, p. 1181-1192.

CLAVERO, V.; GARCÍA-SANCHEZ, M.J.; NIELL, F.X.; FERNÁNDEZ, J.A. 1997. Influence of sulfate enrichment on the carbon dioxide and phosphate fluxes across the sediment-water interface, **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 345, p. 59-65.

CONAMA. **Resolução n. 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, e dá outras providências. Brasília. 23 p.

CONTE, S.M.; RABELO, I.M.M.; GIORDANI, A.T.; DEWES, W. 2000. Ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* nas bacias hidrográficas dos rios dos Sinos e Caí, Rio Grande do Sul, Brasil. **Anais... XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Porto Alegre.

CYBIS, L. F. A.; YUNES, J. S.; MERTEN, G. H.; CARVALHO, E. N.; FRANZEN, M. 2005. **Gerenciamento ambiental integrado da qualidade da água dos reservatórios do sistema Salto de Hidrelétrica (RS): relatório científico**. Porto Alegre: Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. 188 p.

DAVIS, R.B.; THURLOW, D.L.; BREWSTER, F.E. 1975. Effects of burrowing tubificid worms on the exchange of phosphorus between lake sediment and overlying water. **Verhandlungen der Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie**, Stuttgart, v. 19, p. 382-394.

DE LUCA, S.J. 1991. Alternativas de controle da poluição. *In*: PORTO, R.L.L. (Org.). **Hidrologia ambiental**. São Paulo: ABRH. p. 299-346.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. 1966. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

- DICK, D. P. 1998. Caracterização de Substâncias Húmicas Extraídas de Solos e de Lodo Orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.
- DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. 2009. Química da matéria orgânica do solo. Capítulo XI, páginas 1 a 72. *In*: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R. (Ed.) **Química e mineralogia do solo. Parte II: aplicações**. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, Viçosa.
- DOBBSS, L.B.; CANELLAS, L.P.; ALLEONI, L.R.F.; REZENDE, C.E.; FONTES, M.P.F.; VELLOSO, A.C.X. 2008. Eletroquímica de latossolos brasileiros após a remoção da matéria orgânica humificada solúvel. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.32, n. 3, p. 985-996.
- EHRlich, H.L. 1981. **Geomicrobiology**. New York: Marcel Dekker. 393 p.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370 p.
- ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. 1990. **Lake and reservoir restoration guidance manual**. 2nd ed. Washington. 326 p.
- ESTEVES, F. de A. 1998. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência. 602 p.
- FENCHEL, T.; BLACKBURN, T.H. 1979. **Bacteria and mineral cycling**. London: Academic Press. 225 p.
- FERREIRA, A. 2002. Dinâmica do fitoplâncton de um reservatório hipereutrófico (Tapacurá, Recife, PE), com ênfase em *Cylindrospermopsis raciborskii* e seus morfótipos. Thesis da Universidade do Rio de Janeiro.
- FERREIRA, A.; HUSZAR, V.; NASCIMENTO, S.; MOLICA, R.; BOUVY, M. 2001. Associações fitoplanctônicas em um reservatório eutrófico do semi-árido de Pernambuco (Tapacurá, PE) dominado por *Cylindrospermopsis raciborskii* e cianofíceas coloniais. **Anais do VIII Congresso Brasileiro Limnologia**, João Pessoa, Brasil.
- FISHER, L.H.; WOOD, T.M. 2004. Effect of water-column pH on sediment-phosphorus release rates in upper Klamath Lake, Oregon, 2001. **Water-Resources Investigations Report**, Reston, n. 03-4271.
- FONTANA, D.C. & BERLATO, M.A. 1997. Influência do El Niño Oscilação Sul sobre a precipitação pluvial no estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, Santa Maria, v. 5, n. 1, p. 127-132.
- FONTES, M.P.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. 2001. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia dos solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, p. 627-646.

FONTES, M.P.F. 1996. Carga elétrica superficial de partículas de solo. *In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DO SOLO*, 13., 1996, Águas de Lindóia. **Solo-suelo 96**: anais. Campinas: SBCS. 1 CD-ROM.

FORSBERG, C.; RYDING, S.O.; CLEASSON, A.; FORSBERG, A. 1978. Water chemical analyses and/or algal assay: sewage effluent and polluted water studies. **Mitteilungen. Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie**, Stuttgart, n. 21, p. 352-363.

FÖRSTNER, U.; CALMANO, W.; HONG, J.; KERSTEN, M. 1992. Sediment quality criteria: role of redox-sensitive components. *In: WORKSHOP SEDIMENT QUALITY*, 1992, Karlsruhe. **[Report]**. Paris: Unesco. p. 20-25.

FRANZEN, M., MIZUSAKI, A. M. P., LELARGE, M. L. M. V., GUERRA, T. Impacto antropogênico no Arroio Sapucaia (RS): aplicação de balanço de massas aos fluxos hidrogequímicos e índices de contaminação nos sedimentos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. 2006.

FRANZEN, M.; CARVALHO, E.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G. 2005. Disponibilização de nutrientes no Reservatório Divisa (RS). *In: Anais... X Congresso Brasileiro de Limnologia*, Ilhéus: Sociedade Brasileira de Limnologia.

FRANZEN, M.; CYBIS, L.A; MERTEN, G.H Fracionamento físico de carbono, nitrogênio e fósforo em sedimentos de fundo de ambientes aquáticos lênticos e lóticos do Sistema Salto (RS). [A ser publicado].

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H. Fontes difusas de nutrientes para os reservatórios subtropicais em cascata do Sistema Salto (RS). [A ser publicado].

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; CARVALHO, E. 2004a. Algae blossom in reservoirs: the sediment quality importance. *In: Anais... VII Simposio Internazionale di Ingegneria Sanitaria Ambientale*, 2004, Taormina, Italia.

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; CARVALHO, E. 2004b. Possíveis causas de disponibilização de fósforo nos reservatórios do Sistema Salto (RS). *In: Anais... I Simpósio Ecologia de Reservatórios*, Avaré (SP).

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; SILVA, V.L.; DUARTE, M.M.M.B.; DICK, D.P. Cinética e sorção de fosfato em sedimentos aquáticos tipo *Dy* e *Sapropel* com ênfase nos efeitos do potencial redox. [A ser publicado].

FRANZEN, M.; CYBIS, L.F.; MERTEN, G.H.; SOUZA, R.A.S. 2006. Fracionamento físico de fósforo e nitrogênio em sedimentos de ambientes aquáticos lênticos. *In: Anais... VII Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos*, Porto Alegre, RS. P.

GÄCHTER, R.; MARES, A. 1985. Does settling seston release soluble reactive phosphorus in the hypolimnion of lakes. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 30, p. 364-371.

GALE, P.M.; REDDY, K.R. 1994. Carbon flux between sediment and water column of a shallow, subtropical, hypereutrophic lake. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 965-972.

GARBRECHT, J.; SHARPLEY, A.N. 1992. Sediment-phosphorus relationships in watersheds. In: WORKSHOP SEDIMENT QUALITY, 1992, Karlsruhe. [Report]. Paris: Unesco. p. 54-63.

GARDINER, W.C., Jr. 1969. **Rates and mechanisms of chemical reactions**. New York; W.A. Benjamin. 284 p.

GAST, R.G. 1977. Surface and colloid chemistry. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America. p. 27-73.

GILBIN, R.; GOMEZ, E.; PICOT, B. 2000. Phosphorus and organic matter in wetland sediments: analysis through gel permeation chromatography. **Agronomie**, Paris, v. 20, p. 567-576.

GOLDBERG, S.; DAVIS, J.A.; HEM, J.D. 1995. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis. p. 271-332.

GOLTERMAN, H.; PAING, J.; SERRANO, L.; GOMEZ, E. 1998. Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 364, p. 99-104.

GOLTERMAN, H.L. 1984. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater. **Verhandlungen der Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie**, Stuttgart, v. 22, p. 23-59.

GOLTERMAN, H.L. 1998. The distribution of phosphate over iron-bound and calcium-bound phosphate in stratified sediments. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 364, p. 75-81.

GOUY, G. 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. **Ann. Phys.**, Paris, v. 4, n 9, p. 457-468.

GRIMM, A.M. et al. 1996. Anomalias de precipitação no Sul do Brasil em eventos La Niña. In: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, Campos do Jordão. **Anais...**, Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Meteorologia, v. 2., p. 1113-1117.

GUNARY, D. 1970. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v. 21, p. 72-77.

GUPPY, C.N.; MENZIES, N.W.; MOODY, P.W.; BLAMEY, F.P.C. 2005. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 43, p. 189-202.

HANSEN, K. 1959. The terms *Gyttja* and *Dy*. **Hydrobiologia**, 13 (4):309-315.

- HASHOLT, B. 1991. Influence of erosion on the transport of suspended sediment and phosphorous. *In*: PETERS, N.E.; WALLING, D.E. (Ed.). **Sediment and stream water quality in changing environment: trends and explanation**. Wallingford: IAHS. p. 329-338.
- HATJE, V.; BIDONE, E.D. & MADDOCK, J.L. 1998. Estimation of the natural and anthropogenic components of heavy metal fluxes in fresh water Sinos River, Rio Grande do Sul State, South Brazil. **Environmental Technology**, 19: 483-487.
- HELMHOLTZ, H. 1879. Studren uber elektrische Grenzsichten. **Ann. Phys. Chem.**, v. 7, p. 337-382.
- HELMKE, P.A. 2005. **Reações de oxidação e redução**. Tradução Carlos A. Bissani. [Porto Alegre]. Notas de aula disciplina de Química do Solo, ano letivo 2005.
- HENDERSHOT, W.H.; LAVKULICH, L.M. 1978. The use of ZPC to assess pedogenic development. **Journal. Soil Science Society of America**, Madison, v. 42, p. 468-472.
- HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v. 23, n. 2, p. 177-192.
- HOROWITZ, A. J. 1991. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2nd ed. Chelsea: Lewis. 136 p.
- HOUSE, W.A. 1998. Interactions of non volatile micro-organic pollutants. *In*: PARKER, A.; RAE, J.E. (Ed.). **Environmental interactions of clays: clays and the environment**. Berlin: Springer. p. 55-86.
- HSU, P.H. 1989. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. *In*: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America. p. 331-378.
- IMBERGER & PATTERSON, 1990. Physical limnology. **Adv. Appl. Mech.** 27:303-475.
- IMBERGER, J. 2001. **Characterizing the dynamical regimes of a lake**. Perth: The University of Western Australia.
- IMBERGER, J. 1998. Physical Process in lakes and oceans. **Coastal Estuarine Stud.** 54, Washington, DC: Am. Geophys. Union.
- INDA JR., A.V.; KÄMPF, N.; GIASSON, E.; SILVA, J.A.L. 2005. Cinética da dissolução redutiva da goethite and hematite em solos poligenéticos. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 553-561.
- INPE – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - Núcleo de Pesquisa e Aplicação de Geotecnologias em Desastres Naturais e Eventos Extremos (2006). Desastres: Furacão Catarina. <http://www.inpe.br/crs/geodesastres/desastre2.php> (Página visitada em 16/08/2009).
- JANSSON, M. 1986. Nitrate as a catalyst for phosphorus mobilization in sediments. *In*: SLY, P.G. (Ed.). **Sediments and water interactions**. New York: Springer. p. 387-391.

- JANSSON, M. 1988. Phosphate uptake and utilization by bacteria and algae. **Hydrobiologia** 170: 177-189.
- JENSEN, H.S.; THAMDRUP, B. 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionate extraction. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 253, p. 47-
- JIN, X.; WANG, S.; PANG, Y.; ZHAO, H.; ZHOU, X. 2005. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 254, p. 241-248.
- JONES, J.G.; GARDENER, S.; SIMON, B.M. 1983. Bacterial reduction of ferric iron in a stratified eutrophic lake. **Journal of General Microbiology**, London, v. 129, p. 131-139.
- JORGENSEN, S.E.; VOLLENWEIDER, R.A. (Ed.). 1989. **Guidelines of lake management: principles of lake management**. Shiga: International Lake Environment Programme. v. 1.
- JORGENSEN, S.E.; VOLLENWEIDER, R.A. (Ed.). 2000. **Princípios para o gerenciamento de lagos**. São Carlos: ILEC. 202 p.
- KENNEDY, R.H. 1999. Reservoir design and operation: limnological implications and management opportunities. In: TUNDISI, J.G.; STRASKRABA, M. **Theoretical reservoir ecology and its applications**. São Carlos: International Institute of Ecology. 585 p.
- KISAND, A.; NÖGES, P. 2003. Sediment phosphorus release in phytoplankton dominated versus macrophyte dominated shallow lakes: importance of oxygen conditions. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 506, p. 129-133.
- KÖLLING, M. (2000) – Comparison of different methods for redox potential determination in natural waters. In: **Redox: Fundamentals, Processes and Applications** (Eds. J. Schuring; H.D. Schulz; W.R. Fischer; J. Bottcher & W.H.M. Duijnsveld), Springer, pp. 42-54.
- KOSKI-VÄHÄLÄ, J.; HARTIKAINEN, H.; TALLBERG, P. 2001. Phosphorus mobilization from various sediment pools in response to increase pH e silicate concentration. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 546-552.
- KUKAL, Z. 1971. **Geology of recent sediments**. Prague: Academic Press. 490 p.
- LANGMUIR, D. 1997. **Aqueous environmental geochemistry**. New Jersey: Prentice-Hall. p. 343-479.
- LAVERDIÈRE, M.R.; WEAVER, R.M. 1977. Charge characteristics of spodic horizons. **Journal. Soil Science Society of America**, Madison, v. 41, p. 505-510.
- LEVINE, I.N. 1988. **Physical chemistry**. New York: McGraw-Hill. p.512-561.
- LI, YUAN-HUI; GREGORY, S. 1974. Diffusion of ions sea water and in deep-sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 38, p. 703-714.

- LIMA, E. de A.M. 2008. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco**. Tese de Doutorado. UFPE, Recife. 172 p.
- LITAOR, M.I.; REICHMANN, O.; HAIM, A.; AUERSWALD, K.; SHENKER, M. 2005. Sorption characteristics of phosphorus in peat soils of a semiarid altered wetland. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 69: 1658-1665.
- LOPES, F.; HELFER, F.; MERTEN, G.; RISSO, A.; CYBIS, L.A.; FRANZEN, M. 2003. Determinação de um índice de fósforo numa bacia hidrográfica através de técnicas de geoprocessamento. **Anais...XXIX Congresso Brasileiro de Ciências do Solo**, Ribeirão Preto, SP, 2003.
- LOW, M.J.D. 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, Washington, v. 60, p. 267-312.
- LUNDQVIST, G. 1927. Bodenablagerungen und Entwicklungstypen der Seen. **Die Binnengewässer**, Stuttgart, v. 2, p. 1-122.
- MAIZONAVE, C.R.; WERNER, V.; SCHERER, K. 2004. Ocorrência de *Planktothrix mougeotii* (Cyanobacteria) no Lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FICOLOGIA, 10., 2004, Salvador. **Anais...** Salvador: Sociedade Brasileira de Ficologia.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. de. 1997. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2 Ed. Piracicaba: Potafos. 319 p.
- MANHEIM, F.T.; WATERMAN, L.S. 1974. Diffusimetry (diffusion constant estimation) on sediment cores by resistivity probe. **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project**, Washington, v. 22, p. 660-663.
- MARGALEF, R. 1983. **Limnologia**. Barcelona: Omega. 1010 p.
- MAROTTA, H. 2006. Os fatores reguladores do metabolismo aquático e sua influência sobre o fluxo de dióxido de carbono entre lagos e a atmosfera. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 177-185.
- MCBRIDE, M.B. 1994. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University. 406 p.
- MCBRIDE, M.B. 2000. Chemisorption and precipitation reactions. In: SUMNER, M.E. (Ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC. p.265-302.
- MCDUFF, R.E.; ELLIS, R.A. 1979. Determining diffusion coefficients in marine sediments: a laboratory study of the validity of resistivity techniques. **American Journal of Science**, New Haven, v. 279, p. 666-675.
- mediterranean soils. **Journal. Soil Science Society of America**, Madison, v.69, p. 607-615.

- MEHRA, J.P. & JACKSON, M.L. 1960. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, v.7, p. 317-327.
- MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. 1993. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 58, p. 107-123.
- MEURER, E.J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C.A. 2004. Fenômenos de sorção em solos. *In*: MEURER, E.J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2. Ed. Rev. e Ampl. Porto Alegre: Genesis. p. 131-179.
- MITCHELL, R. 1972. **Water pollution microbiology**. New York: Wiley Interscience. 416 p.
- MOORE, P.A.; REDDY, K.R. 1994. Role of Eh and pH on phosphorus geochemistry in sediments of Lake Okeechobee, Florida. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 955-964.
- MOORE, P.A.; REDDY, K.R.; GRAETZ, D.A. 1991. Phosphorus geochemistry in the sediment-water column of a hypereutrophic lake. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, p. 869-875.
- MOZETO, A.A. 2004. Sedimentos e particulados lacustres: amostragens e análises biogeoquímicas. *In*: BICUDO, C.E.M.; BICUDO, D.C. (Ed.). **Amostragem em limnologia**. São Carlos: Rima. p. 295–320.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Anal. Chem.** 27: 31-36.
- NAUMANN, E. 1931. Limnologische terminologie. Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden. Abt. 9, Berlin, p. 1-766.
- NETTO, A.R. 1996. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros**. 144 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
- NOGUEIRA, V.P.Q. 1991. Qualidade da água em lagos e reservatórios. *In*: PORTO, R.L.L. (Org.). **Hidrologia ambiental**. São Paulo: ABRH. p. 165-210.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. 1999. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 399 p.
- ODUM, E. 1988. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara. 434 p.
- ODUM, H.T. 1956. Primary production in flowing waters. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 1, n. 2, p. 102-117.
- OHLE, W. 1958. Die stoffwechselfynamik der seen in abhängigkeit von der gasausscheidung ihres schlammes. **Vom Wasser**, Berlin, v. 25, p. 127-149.

- OLILA, O.G.; REDDY, K.R. 1997. Influence of redox potential on phosphate-uptake by sediments in two sub-tropical eutrophic lakes. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 345, p. 45-57.
- OLIVEIRA, F.T.T. 1979. **Deslocamento de cátions no perfil de solos de diferentes classes texturais sob efeito de calagem e adubação**. 135 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Agronomia / UFRGS, Porto Alegre, 1979.
- OLSEN, S.R.; SOMMERS, L.E. 1982. Phosphorus. In: PAGE, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2. 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy. p. 403-430.
- OLSEN, S.R.; WATANABE, F.S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by Langmuir isotherm. **Proceedings. Soil Science Society of America**, Madison, v. 21, p. 144-149.
- OVERBECK, J. 2000a. Conceitos de ecossistema. In: JORGENSEN, S.E.; VOLLENWEIDER, R.A.(Ed.). **Princípios para o gerenciamento de lagos**. São Carlos: ILEC. p. 9-25.
- OVERBECK, J. 2000b. Avaliação qualitativa e quantitativa do problema. In: JORGENSEN, S.E.; VOLLENWEIDER, R.A.(Ed.). **Princípios para o gerenciamento de lagos**. São Carlos: ILEC. p. 33-42.
- OVERBECK, J.; BABENZIEN, H.D. 1964. Bacterien und Phytoplakton eines Kleingewässers im Jahreszyklus. **Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie**, Berlin, v. 4, p. 59-76.
- OWENS, P.N.; WALLING, D.E. 2002. The phosphorus content of fluvial sediment in rural and industrialized river basins. **Water Research**, Oxford, v. 36, p. 685-701.
- PANT, H.K.; REDDY, K.R. 2001. Hydrologic influence on stability of organic phosphorus in wetland detritus. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 668-674.
- PARANHOS, R. 1996. **Alguns métodos para análise da água**. Rio de Janeiro: UFRJ, Sub-Reitoria de Ensino de graduação e Corpo Discente / SR-1. (Cadernos Didáticos UFRJ; 19). 200p.
- PARFITT, R.L.; ATKINSON, R.J.; SMART, R.S.C. 1975. The mechanism of phosphate fixation of iron oxides. **Journal. Soil Science Society of America**, Madison, v. 39, p. 837-841.
- PARKS, G.A.; BRUYN, P.L. 1962. The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 66, p. 1967-1972.
- PAVLATOU, A.; POLYZOPOULOS, N.A. 1988. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: the relevance of the Elovich equation. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, p. 425-436.
- PORTO ALEGRE. Departamento Municipal de Água e Esgotos. 1990. **Estudo das águas represadas na Lomba do Sabão**: relatório preliminar. Porto Alegre. v. 2.
- PORTO ALEGRE. Departamento Municipal de Água e Esgotos. 1992. **Estudo das águas represadas na Lomba do Sabão**. Porto Alegre. v. 3.

- PRATT, C.; SHILTON, A.; PRATT, S.; HAVERKAMP, R.G.; ELMETRI, I. 2007. Effects of redox potential and pH changes on phosphorus retention by melter slag filters treating wastewater. **Environ. Sci. Technol.** 41: 6585-6590.
- REYNOLDS, C.S. & DAVIES, P.S. 2001. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: A British perspective. **Biol. Rev. Camb. Philos. Soc.** 76: 27-64.
- RHEE, G-YULL. 1980. Continuous culture in phytoplankton ecology. **Advances in Aquatic Microbiology**, London, v. 2, p.157-179.
- ROBBINS, J.A.; CALLENDER, E. 1975. Diagenesis of manganese in Lake Michigan sediments. **American Journal of Science**, New Haven, v. 275, p. 512-533.
- ROBERTSON, D.M.; IMBERGER, J. 1994. Lake Number, a quantitative indicator of mixing used to estimate changes in dissolved oxygen. **International Review of Hydrobiology**, Berlin, v. 79, n. 2, p. 159-176.
- RODEN, E.E.; WETZEL, R. G. 2002. Kinetics of microbial Fe (III) oxide reduction in freshwater wetland sediments. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 47, n. 1, p.198-211.
- RODRIGUES, M.L.K. 1997. **Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da bacia hidrográfica do Rio Caí**. Porto Alegre. 124p. Dissertação de Mestrado em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- RUSSEL, J.D.; PARFITT, R.L.; FRASER, A.R.; FARMER, V.C. 1974. Surface structures of gibbsite, goethite and phophated goethite. **Nature**, London, v. 248, p. 220-221.
- RYDIN, E. 2000. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. **Water Research** 34 (7): 2037-2042.
- SALAS, H.J.; MARTINO, P. 1991. A simplified phosphorus trophic state model for warm-water tropical lakes. **Water Research**, New York, v. 25, n. 3, p. 341 – 350.
- SANTOS, P. de S. 1975. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgar Blücher. v.1.
- SAWYER, C.N.; McCARTY, P. 1994. **Chemistry for sanitary engineers**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill. 518 p.
- SCHWERTMANN, U. 1964. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. **Z. Pflanzenernähr Düng Bodenkd**, v. 105, p. 194-202.
- SHAHANDEH, H.; HOSSNER, L.R.; TURNER, F.T. 2003. Phosphorus relationships to manganese and iron in rice soils. **Soil Sci.** 168 (7): 489-500.
- SINGH, U.; GILKES, R.J. 1992. Properties of soil kaolinites from South Western Australia. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, p. 645-667.

- SINGH, U.; UEHARA, G. 1998. Eletrochemistry of the double layer: principles and applications to soils. In: SPARKS, D.L. (Ed.). **Soil physical chemistry**. 2nd ed. Boca Raton: CRC. p. 1-46.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. 1990. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável II: quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 14, p. 13-17.
- SMITH, A.N.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. 1977. A model describing the kinetics of dissolution of hydroxyapatite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 62, p. 475-494.
- SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. 1980. **Water chemistry**. New York: John Wiley. 463 p.
- SÖRENSEN, J. 1982. Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate. **Applied and Environmental Microbiology**, Washinton, v. 43, p. 319-324.
- SPARKS, D.L. 1995. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press. 267 p.
- SPARKS, D.L. 1999. **Soil physical chemistry**. 2nd ed. Newark: CRC. 399 p.
- SPOSITO, G. 1989. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University. 277 p.
- SPOSITO, G. 2008. **The chemistry of soils**. 2nd ed. Oxford University. 329 p.
- STANDARD methods for examination of water and wastewater. 1995. 19th ed. Washington: American Public Health Association. 1074 p.
- STANDARD methods for examination of water and wastewater. 1999. 20th ed. Washington: American Public Health Association.
- STERN, O. 1924. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. **Zeitschrift für Elektrochemie**, v.30, p.508-516.
- STEWART, W.D.P. et al. 1977. Microbial activity in Scottish Lochs. In: SKINNER, F.A.; SHEWAN, J.M. (Ed.). **Aquatic microbiology**. London: Academic Press. 369 p.
- STEWART, W.D.P.; DAFT, M.J. 1977. Pathogens of cyanophycean blooms. **Advances in Aquatic Microbiology**, London, v. 1, p. 207-213.
- STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G. (Ed.). 2000. **Gerenciamento da qualidade da água de represas**. São Carlos: ILEC/IIE. 258 p. (Diretrizes para o Gerenciamento de Lagos, v. 9)
- STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. DO; SCHNEIDER, P. 2002. **Solos do Rio Grande do Sul**. 1 ed. Porto Alegre: EMATER/RS; UFRGS. 107 p.
- STUMM, W. 1992. **Chemistry of the solid water interface**. New York: Wiley.

- STUMM, W. (Ed.). 1985. **Chemical processes in lakes**. New York: John Wiley. 435 p. (Environmental Science and Technology).
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. 1981. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. 2nd ed. New York: John Wiley. 780 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. 1970. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. New York: Wiley-Interscience. 583 p.
- SUGUIO, K. 1973. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blücher. 317 p.
- TEDESCO, M. J. *et al.* 1995. **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2. Ed. Rev. e Ampl. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS. 174 p. (Boletim Técnico [de Solos] / UFRGS. Departamento de Solos, n. 5).
- THOMANN, R.V.; MUELLER, J.A. 1987. **Principles of surface water quality modeling and control**. New York: Harper and Row. 644 p.
- THOMPSON, R.O.R.Y.; IMBERGER, J. 1980. Response of a numerical model of a stratified lake to wind stress. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON STRATIFIED FLOWS, 2. 1980, Trondheim. **Proceedings**. Trondheim: Tapir. p. 562-570.
- TOLEDO, L.G. DE & FERREIRA, C.J.A. 2000. Impactos das atividades agrícolas na qualidade da água. **Revista plantio direto**, 58, p. 21-27.
- TUCCI, C.E.M. 1989. Modelos de qualidade da água em reservatórios. In: WROBEL, L.C.; TUCCI, C.E.M.; SILVA, R.C.V. **Métodos numéricos em recursos hídricos: 1**. Rio de Janeiro: ABRH. p. 222-301.
- TUNDISI, J.G.; VANNUCCI, D. (Ed.). 2001. **Planejamento e gerenciamento de lagos e represas: uma abordagem integrada ao problema de eutrofização**. São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia. 385 p.
- UEHARA, G.; GILLMAN, G.P. 1980. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. **Journal. Soil Science Society of America**, Madison, v. 44, p. 250-252.
- VON SPERLING, M. 1996. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG/DESA. 243 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 1).
- WETZEL, R.G. 1983. **Limnology**. 2nd ed. Philadelphia: Saunders College. 760 p.
- WETZEL, R.G. 1993. **Limnologia**. Trad. Boavid, M.J. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. **Limnology**. 2nd ed. 1983. Philadelphia: Saunders College. 760 p.
- WHITE, G.N.; ZELASNY, L.W. 1986. Charge properties of soil colloids. In: SPARKS, D.L. (Ed.) **Soil Physical Chemistry**. Boca Raton: CRC. p. 39-81.

WILDNER, W; ORLANDI F°, V.; GIFFONI, L.E. Excursão virtual aos Aparados da Serra – RS/SC: Aspectos geológicos e turísticos dos cânions Itaimbezinho e Fortaleza. CPRM, 2004. *In*: <http://www.cprm.gov.br/Aparados/index.htm>

WÜEST, A.; LORKE, A. 2003. Small-scale hydrodynamics in lakes. **Annual Review of Fluid Mechanics**, Palo Alto, v. 35, p. 373-412.

ANEXO 1

Amostragem para análise de nutrientes em sedimentos aquáticos

AMOSTRAGEM PARA ANÁLISE DE NUTRIENTES EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS

A amostragem de sedimentos aquáticos para análise dos nutrientes principais (C, N, P) pode ser realizada por meio de um amostrador tipo draga (grab samplers ou amostradores de mandíbulas), a ser escolhido em função da quantidade de amostra requerida. Com umidade em torno de 80%, cerca de 2 kg de sedimento úmido resulta em torno de 400 g de sedimento seco. Porém, a quantidade de sedimento a ser coletado deve levar em consideração a necessidade para as análises requeridas e a umidade do sedimento, caso a caso.

A vantagem desse tipo de amostrador é a facilidade de manuseio e a quantidade de sedimento amostrado, entretanto, apresenta as desvantagens: i) alteração da camada superficial dos sedimentos; ii) incerteza da espessura amostrada; e iii) perda de parte da fração fina.

Esses coletores variam em forma geométrica e peso, podendo coletar desde uma camada de 0-10cm até 0-30cm de profundidade. A forma determina a eficiência com relação ao tipo de sedimento de fundo a ser amostrado. Exemplos de dragas utilizadas para sedimentos finos são a Birge-Eckman e a Ponar. Para evitar a contaminação metálica, se recomenda utilizar uma draga em inox, ou pintada com tinta epóxi.

Já os coletores de testemunho (core sampler) possibilitam manter a integridade do perfil vertical e são indicados para estudos envolvendo o perfil vertical do sedimento de fundo, a água intersticial e a difusão na interface água-sedimento. Os testemunhadores mais indicados para os estudos ambientais funcionam pela ação da gravidade sobre seu próprio peso, entre os quais o Kajak-Brinkhurst (K-B) Corer e o Benthos Gravity Corer.

Amostragem sob atmosfera livre de oxigênio

Estudos sobre a dinâmica do fósforo em sedimentos de fundo e água intersticial podem ser influenciados pelo grau de integridade com que a amostra foi coletada e preservada, desde o momento da coleta até a análise química.

O armazenamento e a preparação de sedimentos de fundo coletados para estudos de nutrientes, adsorção e cinética, precisam ser conduzidas em condições semelhantes ao local de origem, se reduzido, em atmosfera livre de oxigênio. Exceto nos primeiros centímetros do perfil sedimentar, os sedimentos de fundo dos reservatórios são usualmente anóxicos e vão se

tornando oxidados pelo contato com o ar. A manutenção de condições anóxicas durante o armazenamento é de vital importância para estas análises e experimentos.

No caso de coleta com draga, o sedimento precisa ser imediatamente transferido para o frasco de armazenamento, substituindo o ar (se houver) com o gás inerte escolhido ($N_{2(g)}$ ou $Ar_{(g)}$) e imediatamente selado.

Se o estudo tem como objetivo simular as condições redutoras atuantes no fundo de um lago ou reservatório, as medidas de pH e Eh devem ser conduzidas *in situ* ou assim que possível no laboratório, evitando o contato com o ar. Os eletrodos devem ser inseridos antes de retirar a amostra do frasco ou permitir o contato com o ar, preferencialmente dentro de uma glove box (caixa de luvas), onde também deve ser conduzida a sub-amostragem, todo o manuseio e filtração.

Preparação, preservação e armazenamento de sedimentos para análises de nutrientes

A preservação usualmente busca evitar a degradação microbiológica, oxidação ou perda de elementos voláteis. Em geral, as amostras precisam ser seladas imediatamente após a coleta, evitando a presença de ar entre a amostra e a tampa. Os dois parâmetros mais importantes para preservação das amostras são: temperatura e tempo. Mudanças rápidas de temperatura podem alterar alguns atributos rapidamente, causando mudanças significativas em questão de minutos, por isso o Eh deve ser medido imediatamente após a coleta.

Nenhum método de preservação é aplicável a todos os constituintes, por isso se faz necessária a sub-amostragem e preservação diferenciada de acordo com as análises propostas. A seleção do método mais apropriado precisa ser baseada no propósito do estudo e dos componentes a serem analisados.

Para minimizar o potencial de volatilização e biodegradação, as amostras precisam ser refrigeradas tão logo quanto possível. O congelamento é indicado para preservação de amostras destinadas à análise química de nutrientes disponíveis e especiação de elementos-traço. A preservação sob baixas temperaturas reduz a degradação microbiológica e também a perda de voláteis. Se forem destinadas às análises mineralógicas, de estabilidade dos agregados, não deverão ser congeladas. O congelamento pode desgaseificar, fraturar a amostra ou separar levemente as fases imiscíveis. Depois de secas, as amostras podem ser armazenadas em frascos de vidro ou plástico e à temperatura ambiente.

ANEXO 2

Medidas de Eh

MEDIDAS DE Eh

Cada combinação de valores de pH e Eh ajustam as proporções de todas as espécies dissolvidas em solução. A acurácia na determinação desses dois parâmetros possibilita a predição das formas químicas de elementos-traço e maiores em águas e sedimentos aquáticos.

As reações de oxidação-redução implicam na troca de elétrons entre espécies atômicas (mudança de valência), com a redução de substâncias iônicas ocorrendo simultaneamente à oxidação de outras, mediante redução reversível (tipo sistemas férrico-ferroso), produzindo potenciais (voltagens) mensuráveis e previsíveis. As concentrações de espécies oxidantes e redutoras podem ser calculadas a partir do potencial redox.

Os eletrodos de platina são os mais utilizados, os eletrodos de Au são mais indicados para reações que transcorram em pH alcalino. A forma do eletrodo é importante na seleção do instrumento em função do ambiente onde ele irá operar. Amostras heterogêneas como os sedimentos aquáticos requerem maior proteção, portanto, nos estudos in situ são preferidos os eletrodos protegidos por uma capa sólida, que proporcionam maior proteção e vida útil.

As medições de pH e Eh deverão ser feitas preferencialmente in situ, ou imediatamente após a coleta de sedimentos, preferencialmente intactos, para evitar mudanças na química dos valores a serem medidos. Nos casos em que as medidas precisam ser feitas fora do campo, as amostras deverão ser imediatamente seladas e, se possível preservadas com um gás inerte.

Antes da utilização em laboratório ou nas condições ambientais reais, os eletrodos de Eh devem ser calibrados com soluções padrão, com o objetivo de ajustar o instrumento em alguma condição de equilíbrio bem definido.

Interpretação das medidas de potencial em sistemas naturais

As medições de potencial (Eh) precisam ser avaliadas com cautela, pois são relatados problemas que vão desde a obtenção até a interpretação dos resultados. A manutenção torna-se imprescindível para evitar a contaminação dos eletrodos e a consequente obtenção de potenciais errôneos.

A incerteza na medição do Eh se deve ao fato de assumir uma condição de equilíbrio, que dificilmente pode ser satisfeita no ambiente natural. As maiores dificuldades são: (a) o

eletrodo de platina (Pt) responde simultaneamente a mais de uma meia-reação redox; (b) a concentração de algumas espécies é muito pequena e, então, a transferência de elétrons é baixa; (c) há espécies envolvidas em redox que não são eletroativas (compostos de N, S e C); (d) o eletrodo de Pt facilmente é contaminado por óxidos e coatings, que recobrem sua superfície e interferem nas medidas (Sposito, 1989).

Os sistemas naturais possuem muitos pares inorgânicos e biológicos redox ocorrendo simultaneamente, mas com taxas diferentes. É basicamente por esta razão que se faz tão importante conhecer as limitações onde o seu uso se torna questionável. Apesar das incertezas, importantes informações podem ser obtidas a partir da medição do potencial redox em sistemas naturais, como por exemplo, a indicação qualitativa da condição redox da solução e a classificação do ambiente como óxico, subóxico ou anóxico.

Calibração de eletrodos de Eh

O eletrodo metálico de platina (Pt) pode fornecer indicação de potencial falso por causa da precipitação de óxidos, sendo por esta razão conveniente proceder à manutenção dos eletrodos através de limpeza e calibração com soluções de potencial redox conhecido, entre as quais, a quinhidrona em meio tamponado ácido ou neutro, que tem um potencial redox bem definido.

A quinhidrona é um complexo colorido formado pela atração entre anéis de quinona (deficiente em elétrons) e hidroquinona (rico em elétrons), formando uma ligação iônica com transferência de carga, cujo sistema redox reversível com o íon hidrogênio depende do pH, sendo eficaz para checar e/ou calibrar eletrodos redox como o de Pt em sistemas cujo pH seja inferior a 8,0.

Na calibração do eletrodo de Eh são utilizadas somente as soluções tampão de pH 4 e 7, onde são adicionadas 1/8 g de quinhidrona (p.a) em 50 ml das soluções tampão. Após agitação, observa-se que a solução fica saturada pelo excesso de quinhidrona.

Os valores medidos podem variar poucos milivolts (≈ 15 mV) devido a mudanças no potencial de difusão do eletrodo de referência ou devido à qualidade da quinhidrona utilizada. Se o resultado diferir do exposto com a tolerância de ± 15 mV, se deve limpar o eletrodo de platina conforme especificações do fabricante.

O eletrodo de Eh é submerso nas soluções tampão com quinhidrona e os potenciais obtidos, com eletrodos em perfeitas condições, devem ser os seguintes:

$$E = E_{\text{QH}}^0 - 0,1984575 \cdot (273,16 + T) \cdot \text{pH}$$

T (°C)	E _{QH} ⁰ (mV)
5	+ 714,3
10	+ 710,7
15	+ 707,0
20	+ 703,4
25	+699,7
30	+ 696,0

pH	E (mV) 20°C
3,99	+ 470,8
7,02	+ 295,0

Recuperação do Eletrodo Redox

Se o eletrodo de referência está em perfeitas condições e ainda assim se obtêm potenciais errôneos, ele pode estar contaminado (pela formação de óxidos sobre a superfície metálica), e se deve proceder à limpeza. Existem três soluções, que deverão ser escolhidas conforme instruções do fabricante.

- (a) Submergir o eletrodo na solução de pH 4 saturada com quinhidrona (+ 470,8 mV) durante algumas horas e lavar com água;
- (b) Conectar o eletrodo ao pólo negativo de uma corrente elétrica (bateria), o pólo positivo a um contra-eletrodo inerte, e se realiza uma eletrólise durante 3 (três) minutos em ácido sulfúrico diluído, aplicando uma corrente de 10 mA;
- (c) Se a superfície do metal está suja, pode-se utilizar um pano limpo e depois água.

ANEXO 3

Fotos

SISTEMA SALTO (RS)



Figura 1. Nascente do reservatório Divisa.



Figura 2. Centro do reservatório Divisa.



Figura 3. Vista da vertente do Divisa.



Figura 4. Florestamento próximo à foz do Divisa.



Figura 5. Florestamento na encosta do reservatório Blang durante a estiagem.



Figura 6. Margens ocupadas por loteamentos no reservatório Salto.

RESERVATÓRIO DE TAPACURÁ (PE)



Figura 7. Eixo principal do reservatório de Tapacurá.



Figura 8. Barramento principal do reservatório de Tapacurá.



Figura 9. Vista do barramento principal do reservatório de Tapacurá.



Figura 10. Encosta de ilha ocupada com agricultura no reservatório de Tapacurá.



Figura 11. Ruínas de monastério em ilha no reservatório de Tapacurá.



Figura 12. Vegetação nativa da época do enchimento no reservatório de Tapacurá.

REATORES E *ATMOS BAG* DO EXPERIMENTO



Figura 13. Cor do sedimento reduzido.

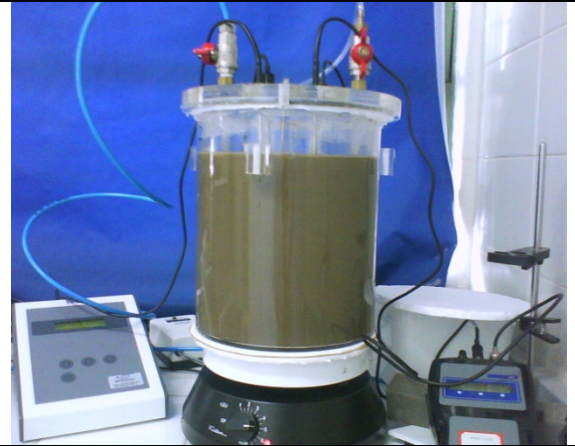


Figura 14. Cor do sedimento oxidado.



Figura 15. Reatores A e B utilizados, geralmente, como duplicatas nos experimentos.



Figura 16. Detalhe da homogeneização e saída de gases imersa em água atrás do reator



Figura 17. *Atmos Bag* ou saco de luvas com atmosfera de $N_2(g)$.



Figura 18. Material utilizado na filtração (0,45 μm) das alicotas centrifugadas.

ANEXO 4

Técnica analítica para determinação de PT e NT em sedimento

EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO TOTAIS EM SOLO E SEDIMENTO (modificado de Tedesco *et al.* (1995) e Malavolta *et al.* (1997)).

MATERIAL

- a) Bloco digestor para tubos de digestão de 25 x 250 mm com controle de temperatura
- b) Espectrofotômetro (VIS)
- c) Destilador de arraste de vapor (micro-Kjeldahl)

SOLUÇÕES

- a) H₂SO₄ conc.
- b) H₂O₂ 30%
- c) Mistura de digestão: moer 100 g de Na₂SO₄, 10 g de CuSO₄.5H₂O e 1 g de selênio, bem misturados.
- d) NaOH 10M: dissolver 400 g de NaOH em 800 mL de H₂O deionizada em copo de Becker de pyrex. Após esfriar, transferir para balão de 1 L e completar o volume, guardar em recipiente plástico.
- e) Indicador de ácido bórico: dissolver 40 g de ácido bórico em 1400 mL de água quente. Após esfriar, transferir para balão vol de 2 L contendo 400 mL de etanol 95% e 40 mL da solução obtida pela dissolução de 0,660 g de verde de bromocresol e 0,330 g de vermelho de metila em 1000 mL de etanol 95%. Misturar as soluções no balão volumétrico e adicionar cuidadosamente NaOH 0,05 M até que mal se observe uma leve mudança de cor de roxo para verde claro ao adicionar 1 mL de água dest a 1 mL do indicador. Completar o volume a 2 L com água dest e misturar. O pH da solução deve ficar entre 5,0 e 5,1.
- f) H₂SO₄ 0,025 M
- g) Padrão de P: Adicionar 1,318 g de KH₂PO₄ (seco a 105°C por 2 horas) em 200 mL de água deionizada, transferir para balão volumétrico de 1L e completar volume. A solução contém 300 mg.L⁻¹ de P.
- h) Solução A – Molibdato de amônio a 5 % ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O): Dissolver 25 g de molibdato de amônio em cerca de 400 mL de água dest quente, esperar esfriar e transferir para balão de 500 mL, lavando o becker até completar o volume do balão e homogeneizar. Guardar em frasco âmbar.
- i) Solução B – Metavanadato de amônio 0,25% (NH₄VO₃): Dissolver 1,25 g de NH₄VO₃ em 300 mL de água dest quente e agitar até dissolver. Adicionar 175 mL de HNO₃ c. e esfriar. Passar para balão vol de 500 mL, lavando o Becker com água destilada fria até completar o volume. Guardar em frasco âmbar.
- j) Reativo misturado: misturar partes iguais de molibdato de amônio 5% (solução A) com metavanadato de amônio 0,25% (solução B), homogeneizar e guardar em refrigerador no máximo 1 semana.

PROCEDIMENTO PARA EXTRAÇÃO

- a) Pesar 0,200 g da amostra e colocar em tubo de digestão seco
- b) Adicionar 1 mL de H₂O₂
- c) Adicionar vagarosamente 2 mL de H₂SO₄ conc
- d) Adicionar 0,7 g da mistura de digestão
- e) Colocar no bloco digestor a 160 – 180°C até evaporar a água

- f) Aumentar a temperatura a 350-375°C e, após clarear, manter esta temperatura por uma hora
- g) Retirar os frascos do bloco e deixar esfriar
- h) Completar o vol com água dest até 50 mL
- i) Agitar com ar comprimido
- j) Transferir para frascos de 60 mL, deixar decantar algumas horas antes de retirar alíquotas para as determinações.

CURVA PADRÃO

Partindo de uma solução padrão de 300 mg.L⁻¹ de P, pipetar 0,0 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,5 e 5,0 mL para tubos de digestão, seguindo o mesmo procedimento descrito para as amostras. Após a diluição a 50 mL, tem-se: 0,0 – 3,0 – 6,0 – 12,0 – 21,0 – 30,0 mg.L⁻¹ de P.

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO

- a) Transferir 1 mL do extrato para copo plástico descartável
- b) Adicionar 4 mL de água dest
- c) Adicionar 2 mL da solução A+B
- d) Agitar e determinar a abs em 420 nm após 15 min.

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO

- a) Pipetar 10 mL do extrato para balão ou tubo de destilação
- b) Adicionar 5 mL de NaOH 10 M e iniciar a destilação imediatamente
- c) Destilar até coletar 35-40 mL
- d) Titular com H₂SO₄ 0,025 M.

Utilizar a fórmula:

$$N = ((mL_{amostra} - mL_{branco}) \times 700 \times 5 \times 5)/10000$$

(no caso de utilizar 0,200 g da amostra, destilando-se 10 mL do extrato (após diluição a 50 mL) e titulando-se com H₂SO₄ 0,025 M). Expressar os resultados em % , com 2 dígitos decimais.

ANEXO 5

Condições experimentais dos experimentos

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO E CINÉTICA

	Eh					pH		Temperatura	
	Teórico ²	Média ³	Max ⁴	Min ⁵	Δ ⁶	Média	Δ	Média	Δ
TAPACURÁ									
A3 ¹	-100	-111	-61	-129	68	6,1	0,7	29	6,8
B3 ¹	-100	-106	-75	-127	51	6,1	1,1	29	7,1
A4 ¹	150	140	224	119	105	4,8	0,7	27	2,6
B4 ¹	150	163	204	132	73	4,7	0,5	27	2,2
A5 ¹	-200	-179	-94	-198	104	7,4	0,5	27	2,9
B5 ¹	-200	-177	-73	-206	133	7,6	0,6	27	2,5
A6	300	308	401	210	191	4,5	0,9	28	2,5
B6	300	306	380	212	168	4,8	1,1	28	2,3
A10	-200	-181	-58	-232	175	5,9	1,6	26	3,7
B10	-200	-219	-95	-290	195	6	1,3	26	4
A11	150	147	451	-14	465	5	2,8	25	5,5
B11	150	198	451	11	439	4,8	2,4	25	5
SALTO									
A7	-200	-194	-129	-277	148	6,7	0,8	26	2,1
B7	-100	-91	157	-275	432	6,3	1,4	26	1,7
A8	150	174	341	77	264	5,5	0,4	25	2,2
B8	250	256	391	38	353	5,4	0,3	25	1,9
A9	400	409	567	149	418	5,3	0,4	26	3,5

Onde: ¹ Nível de Eh controlado pela entrada de gases; ² Valor teórico aproximado ao valor da média;

^{3,6} Média e variação (Δ) no período de duração do experimento; ^{4,5} Valores máximos e mínimos das condições experimentais; Eh (mV); Temperatura (°C).

ANEXO 6

Coeficientes de regressão linear dos modelos de sorção e cinéticos testados

**COEFICIENTES DE REGRESSÃO LINEAR (R^2) DOS MODELOS DE ISOTERMAS
(SORÇÃO) TESTADOS**

	Eh	Exp	Freundlich	Temkin	Gunary	Langmuir
SALTO	-200	A7	0,748	0,900	0,952	0,974
	-100	B7	0,491	0,879¹	0,616	0,456 ^{ns}
	150	A8	0,660	0,926	0,918	0,975
	250	B8	0,674	0,935	0,941	0,994
	400	A9	0,753	0,919	0,918	0,984
TAPACURÁ	-200	A5	0,759	0,883	0,921	0,994
	-200	B5	0,744	0,839	0,913	0,992
	-200	A10	0,644	0,808	0,910	0,982
	-200	B10	0,651	0,767	0,904	0,995
	-100	A3	0,603	0,991	0,957	0,981
	-100	B3	0,218	0,889	0,961	0,974
	150	A4	0,970	0,914	0,952	0,977
	150	B4	0,921	0,914	0,980	0,978
	200	A11	0,862	0,897	0,943	0,964
	200	B11	0,848	0,895	0,925	0,928
	300	A6	0,648	0,949	0,946	0,974
	300	B6	0,664	0,950	0,940	0,973

¹ Em negrito se destacam os melhores ajustes; ^{ns} não significativo a $P < 0,05$.

**COEFICIENTES DE REGRESSÃO LINEAR (R^2) DOS MODELOS CINÉTICOS
TESTADOS**

	Eh	P	2^a	Elo	Par	Pot		Eh	P	2^a	Elo	Par	Pot	
SALTO	-200	25						-200	25					
	-200	50						-200	50					
	-200	100						-200	100	0,81	0,88	0,79	0,86	
	-200	200		0,72		0,71		-200	200			0,71	0,73	
	-200	400		0,89	0,78	0,90		-200	25					
	-200	600		0,83		0,82		-200	50		0,72		0,71	
	-100	25						-200	100	0,96	0,93	0,78	0,92	
	-100	50						-200	200	0,77	0,84	0,81	0,82	
	-100	100						-200	25	0,75				
	-100	200	0,88					-200	50	0,70	0,74		0,72	
	-100	400	0,85					-200	100	0,93	0,82		0,77	
	-100	600	0,76	0,97	0,80	0,96		-200	200	0,74	0,78	0,71	0,73	
		150	25						150	25		0,73	0,70	0,73
		150	50						150	50				
		150	100						150	100		0,82		0,79
		150	200						150	200	0,75	0,98	0,89	0,96
		150	400	0,76	0,85	0,836	0,84		150	25		0,84		0,84
		150	600		0,94	0,761	0,92		150	50				
		250	25						150	100		0,80		0,78
		250	50						150	200	0,72	0,96	0,80	0,86
	250	100						150	25					
	250	200	0,94	0,83		0,76		150	50	0,95	0,95	0,70	0,93	
	250	400	0,72	0,95	0,78	0,92		150	100	0,95	0,88		0,77	
	250	600		0,89		0,84		150	200	0,79	0,96	0,73	0,88	
	400	25						150	400	0,81	0,97	0,87	0,98	
	400	50	0,76	0,81		0,81		300	25		0,84	0,81	0,86	
	400	100	0,87					300	50		0,83		0,77	
	400	200	0,78	0,88		0,82		300	100		0,79		0,73	
	400	400	0,85	0,92	0,84	0,91		300	200	0,87	0,70	0,70		
	400	600		0,77		0,75		300	400	0,91	0,90	0,96	0,95	

Onde: Eh – potencial redox (mV); P – Adição de P ($\mu\text{mol.L}^{-1}$); 2^a – Cinética de 2^a Ordem; Elo – Elovich; Par – Parabólica; Pot – Potência; * Em negrito se destacam os melhores ajustes.

ANEXO 7

Parâmetros de ajuste aos dados de sorção e cinética

**PARÂMETROS DE AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR AOS DADOS DE
SORÇÃO DE FOSFATO**

	Eh	Exp	R ²	Intercepto (a)		Declividade (b)		Langmuir	
				a	ϵ_a	b	ϵ_b	Ea	CMSP
SALTO	-200	A7	0.974	0.59	0.22	1.72	0.13	2.93	580
	-100	B7	0.456	0.77	0.40	1.17	0.51	ns	ns
	150	A8	0.975	1.41	0.66	2.52	0.18	1.79	397
	250	B8	0.994	0.88	0.33	2.63	0.09	2.98	381
	400	A9	0.984	1.24	0.56	2.59	0.15	2.09	386
TAPACURÁ	-200	A5	0.982	1.94	2.18	12.46	0.97	6.43	80
	-200	B5	0.995	-0.01	1.43	14.42	0.61	-2746.67	69
	-200	A10	0.994	-0.97	1.44	8.18	0.33	-8.42	122
	-200	B10	0.992	-1.28	1.74	8.69	0.39	-6.77	115
	-100	A3	0.981	1.40	0.73	6.48	0.52	4.62	154
	-100	B3	0.974	1.63	1.65	9.33	0.88	5.71	107
	150	A4	0.977	0.63	0.05	2.70	0.24	4.30	370
	150	B4	0.978	0.28	0.05	3.30	0.29	11.7	303
	200	A11	0.964	1.16	0.27	2.06	0.20	1.77	486
	200	B11	0.928	1.38	0.37	1.99	0.28	1.44	503
	300	A6	0.974	1.40	0.68	3.22	0.26	2.31	310
	300	B6	0.973	1.67	0.79	3.43	0.26	2.05	291

Onde: a - intercepto; b - declividade; ϵ - erro aleatório; CMSP - capacidade máxima de sorção de fosfato (mg.Kg^{-1}); Ea - energia de ligação (L.mg^{-1}); ns – não significativo à $P < 0,05$.

**PARÂMETROS DE AJUSTE DO MODELO DE ELOVICH AOS DADOS
CINÉTICOS**

	Eh	P	R ²	Intercepto		Declividade		β	α	
				a	ϵ_a	b	ϵ_b			
SALTO	RED	-200	400	0,88	12,9	0,075	0,325	0,042	3,08	5,62E+16
			600	0,81	17,5	0,141	0,469	0,08	2,13	7,52E+15
		-100	600	0,96	18,2	0,099	0,79	0,056	1,27	8,00E+09
	OXI	150	400	0,83	9,71	0,195	0,706	0,11	1,42	6,64E+05
			600	0,94	12,3	0,136	0,84	0,077	1,19	1,92E+06
		250	200	0,81	5,95	0,144	0,476	0,082	2,10	1,28E+05
			400	0,95	9,06	0,121	0,825	0,069	1,21	4,85E+04
			600	0,87	12	0,233	0,986	0,132	1,01	1,02E+04
			50	0,78	1,85	0,008	0,026	0,005	38,6	2,72E+29
	400	200	0,86	5,89	0,126	0,503	0,072	1,99	6,12E+04	
		400	0,91	9,07	0,18	0,981	0,101	1,02	1,02E+04	
	TAPACURÁ	RED	-200	50	0,70	1,96	0,021	0,054	0,012	18,45
100				0,92	3,41	0,033	0,177	0,019	5,65	4,03E+07
200			0,82	3,85	0,122	0,421	0,069	2,38	3,94E+03	
OXI		150	25	0,82	1,02	0,003	0,010	0,002	98,04	2,74E+41
			50	0,95	1,79	0,016	0,107	0,009	9,35	1,97E+06
			100	0,86	3,02	0,102	0,409	0,058	2,44	6,58E+02
		200	100	0,97	4,71	0,094	0,908	0,053	1,10	1,63E+02
			400	0,98	8,54	0,151	1,74	0,085	0,57	2,36E+02
			25	0,82	1,28	0,051	0,176	0,029	5,68	3,57E+03
			300	50	0,81	1,79	0,054	0,181	0,031	5,52
		100		0,76	3,32	0,131	0,385	0,074	2,60	2,14E+03
		400	0,91	4,67	0,162	0,928	0,108	1,08	1,42E+02	

Onde: P - adição de P na forma de KH_2PO_4 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$); R² - coeficiente de regressão linear; a - intercepto; b- declividade; DP - desvio padrão; $\beta=1/b$ ($\mu\text{mol.Kg}^{-1}$)⁻¹; $\alpha = \exp(a-\beta/b)$ ($\mu\text{mol.Kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$); Oxi - oxidado; Red - reduzido; Eh - potencial redox (mV).

ANEXO 8

Dados obtidos nos experimentos de sorção

DADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO NO DIVISA (RS)

EXPERIMENTO 7 - CONDIÇÃO REDUZIDA

Adic_ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	0,27	1,94	8,33	60,00
50	2,53	1,16	78,33	35,83
100	0,59	1,70	18,33	52,50
200	7,05	0,75	218,33	23,33
400	32,68	15,61	1012,00	483,33
600	132,26	59,41	4096,00	1840,00

Reator A – CONDIÇÃO REDUZIDA (- 200 mV)

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,01	0,767	0,0284	0,293	-1,547	-2,079	0,091
1,55	0,08	1,472	0,0545	1,437	-1,264	-1,106	0,280
3,1	0,02	3,082	0,1141	0,161	-0,943	-1,737	0,135
6,2	0,22	5,982	0,2215	0,986	-0,655	-0,661	0,467
12,4	1,01	11,388	0,4218	2,399	-0,375	0,005	1,006
18,6	4,10	14,504	0,5372	7,625	-0,270	0,612	2,024

Reator B – CONDIÇÃO REDUZIDA (- 100 mV)

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,06	0,715	0,0265	2,266	-1,577	-1,222	0,245
1,55	0,04	1,514	0,0561	0,639	-1,251	-1,446	0,189
3,1	0,05	3,048	0,1129	0,465	-0,947	-1,280	0,229
6,2	0,02	6,177	0,2288	0,102	-0,641	-1,632	0,153
12,4	0,48	11,917	0,4414	1,095	-0,355	-0,316	0,695
18,6	1,84	16,760	0,6207	2,964	-0,207	0,265	1,356

DADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO NO DIVISA (RS)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA

Adic_ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	3,18	1,78	98,33	55,00
50	3,01	2,42	93,33	75,00
100	2,21	1,40	68,33	43,33
200	10,76	7,43	333,33	230,00
400	78,46	89,44	2430,00	2770,00
600	278,98	282,85	8640,00	8760,00

Reator A - CONDIÇÃO OXIDADA (+150 mV)

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,10	0,677	0,0251	3,924	-1,601	-1,007	0,314
1,55	0,09	1,457	0,0540	1,730	-1,268	-1,030	0,306
3,1	0,07	3,032	0,1123	0,609	-0,950	-1,165	0,261
6,2	0,33	5,867	0,2173	1,534	-0,663	-0,477	0,577
12,4	2,43	9,970	0,3693	6,581	-0,433	0,386	1,559
18,6	8,64	9,960	0,3689	23,422	-0,433	0,937	2,939

Reator B - CONDIÇÃO OXIDADA (+250 mV)

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,06	0,720	0,0267	2,063	-1,574	-1,260	0,235
1,55	0,08	1,475	0,0546	1,373	-1,263	-1,125	0,274
3,1	0,04	3,057	0,1132	0,383	-0,946	-1,363	0,208
6,2	0,23	5,970	0,2211	1,040	-0,655	-0,638	0,480
12,4	2,77	9,630	0,3567	7,766	-0,448	0,442	1,664
18,6	8,76	9,840	0,3644	24,037	-0,438	0,943	2,960

EXPERIMENTO 9 - CONDIÇÃO OXIDADA (+400 mV)

Adic_ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
25	86,67	2,80
50	51,67	1,67
100	140,00	4,52
200	393,33	12,70
400	2320,00	74,91
600	8820,00	284,79

Reator A - CONDIÇÃO OXIDADA: +400 mV

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,09	0,688	0,0255	3,400	-1,594	-1,062	0,294
1,55	0,05	1,498	0,0555	0,931	-1,256	-1,287	0,227
3,1	0,14	2,960	0,1096	1,277	-0,960	-0,854	0,374
6,2	0,39	5,807	0,2151	1,829	-0,667	-0,405	0,627
12,4	2,32	10,080	0,3733	6,214	-0,428	0,365	1,523
18,6	8,82	9,780	0,3622	24,350	-0,441	0,945	2,970

DADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO EM TAPACURÁ (PE)

EXPERIMENTO 3 – CONDIÇÃO REDUZIDA (-100 mV)

Adic_ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	3,04	5,17	94,29	160,00
50	1,59	1,75	49,29	54,29
100	13,13	8,72	406,67	270,00
200	89,44	120,92	2770,00	3745,00

Reator A

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,09	0,681	0,0284	3,324	-1,547	-1,026	0,307
1,55	0,05	1,501	0,0625	0,788	-1,204	-1,307	0,222
3,1	0,41	2,693	0,1122	3,624	-0,950	-0,391	0,638
6,2	2,77	3,430	0,1429	19,382	-0,845	0,442	1,664

Reator B

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,00	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,16	0,62	0,0256	6,24	-1,591	-0,796	0,400
1,55	0,05	1,50	0,0623	0,87	-1,205	-1,265	0,233
3,1	0,27	2,83	0,1179	2,29	-0,928	-0,569	0,520
6,2	3,75	2,46	0,1023	36,61	-0,990	0,573	1,935

EXPERIMENTO 4 – CONDIÇÃO OXIDADA (+150 mV)

Adic_ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	0,69	0,39	21,43	12,14
50	1,71	0,51	52,86	15,71
100	3,32	2,21	102,86	68,57
200	14,12	11,21	437,14	347,14

Reator A

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,00	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,02	0,75	0,0314	0,682	-1,503	-1,669	0,146
1,55	0,05	1,50	0,0624	0,847	-1,205	-1,277	0,230
3,1	0,10	3,00	0,1249	0,824	-0,904	-0,988	0,321
6,2	0,44	5,76	0,2401	1,821	-0,620	-0,359	0,661

Reator B

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,00	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,01	0,76	0,0318	0,382	-1,498	-1,916	0,110
1,55	0,02	1,53	0,0639	0,246	-1,194	-1,804	0,125
3,1	0,07	3,03	0,1263	0,543	-0,899	-1,164	0,262
6,2	0,35	5,85	0,2439	1,423	-0,613	-0,459	0,589

DADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO EM TAPACURÁ (PE)

EXPERIMENTO 5 – CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)

Adic. ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	1,90	1,71	58,75	53,04
50	16,41	8,45	508,33	261,67
100	31,80	35,36	985,00	1095,00
200	140,46	146,92	4350,00	4550,00

Reator A

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,00	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,06	0,72	0,0298	1,969	-1,525	-1,231	0,242
1,55	0,51	1,04	0,0434	11,712	-1,362	-0,294	0,713
3,1	0,99	2,12	0,0881	11,177	-1,055	-0,007	0,992
6,2	4,35	1,85	0,0771	56,432	-1,113	0,638	2,086

Reator B

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,00	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,05	0,72	0,0301	1,763	-1,522	-1,275	0,230
1,55	0,26	1,29	0,0537	4,875	-1,270	-0,582	0,512
3,1	1,10	2,01	0,0835	13,107	-1,078	0,039	1,046
6,2	4,55	1,65	0,0688	66,182	-1,163	0,658	2,133

EXPERIMENTO 6 - CONDIÇÃO OXIDADA (+ 300 mV)

Adic. ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	3,39	3,87	105,00	120,00
50	2,07	2,61	64,17	80,83
100	6,46	8,23	200,00	255,00
200	16,95	21,63	525,00	670,00
400	184,82	198,77	5724,00	6156,00

Reator A

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,11	0,670	0,0288	3,642	-1,540	-0,979	0,324
1,55	0,06	1,486	0,0639	1,003	-1,194	-1,193	0,253
3,1	0,20	2,900	0,1248	1,603	-0,904	-0,699	0,447
6,2	0,53	5,675	0,2442	2,150	-0,612	-0,280	0,725
12,4	5,72	6,676	0,2873	19,923	-0,542	0,758	2,392

Reator B

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,12	0,655	0,0282	4,257	-1,550	-0,921	0,346
1,55	0,08	1,469	0,0632	1,278	-1,199	-1,092	0,284
3,1	0,26	2,845	0,1224	2,083	-0,912	-0,593	0,505
6,2	0,67	5,530	0,2380	2,815	-0,623	-0,174	0,819
12,4	6,16	6,244	0,2687	22,909	-0,571	0,789	2,481

DADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO EM TAPACURÁ (PE)

EXPERIMENTO 10 - CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)

Adic. ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	0,27	0,22	8,33	6,67
50	0,75	0,48	23,33	15,00
100	3,23	4,52	100,00	140,00
200	72,76	68,88	2253,33	2133,33
400	308,69	313,85	9560,00	9720,00

Reator A

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,01	0,767	0,0330	0,253	-1,482	-2,079	0,091
1,55	0,02	1,527	0,0657	0,355	-1,182	-1,632	0,153
3,1	0,10	3,000	0,1291	0,775	-0,889	-1,000	0,316
6,2	2,25	3,947	0,1698	13,267	-0,770	0,353	1,501
12,4	9,56	2,840	0,1222	78,218	-0,913	0,980	3,092

Reator B

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,01	0,768	0,0331	0,202	-1,481	-2,176	0,082
1,55	0,02	1,535	0,0661	0,227	-1,180	-1,824	0,122
3,1	0,14	2,960	0,1274	1,099	-0,895	-0,854	0,374
6,2	2,13	4,067	0,1750	12,190	-0,757	0,329	1,461
12,4	9,72	2,680	0,1153	84,275	-0,938	0,988	3,118

EXPERIMENTO 11 - CONDIÇÃO OXIDADA (+ 200 mV)

Adic. ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A ($\mu\text{g/L}$)	B ($\mu\text{g/L}$)
25	1,99	2,42	61,67	75,00
50	1,88	1,78	58,33	55,00
100	5,17	6,13	160,00	190,00
200	16,36	18,94	506,67	586,67
400	95,58	95,58	2960,00	2960,00

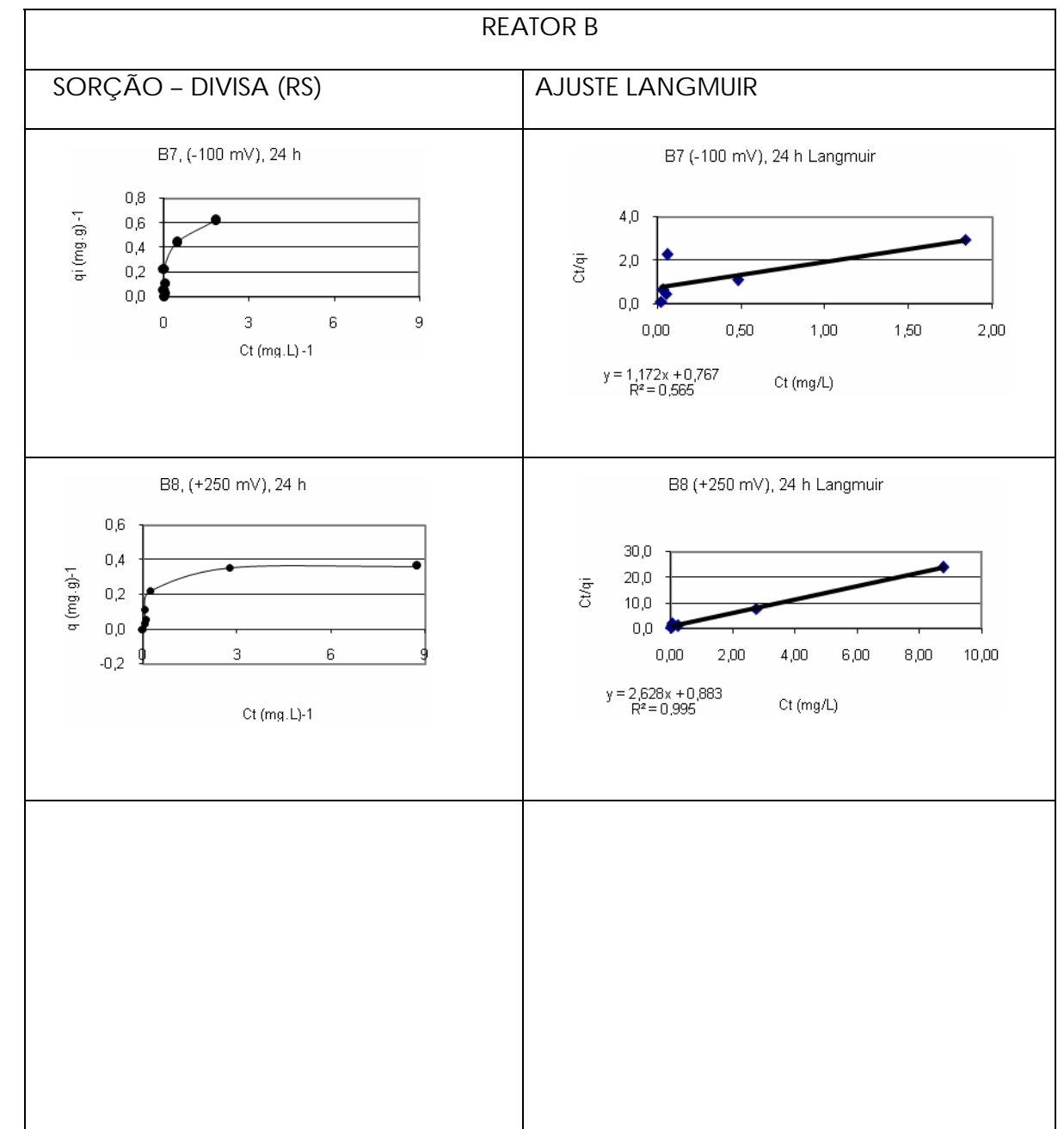
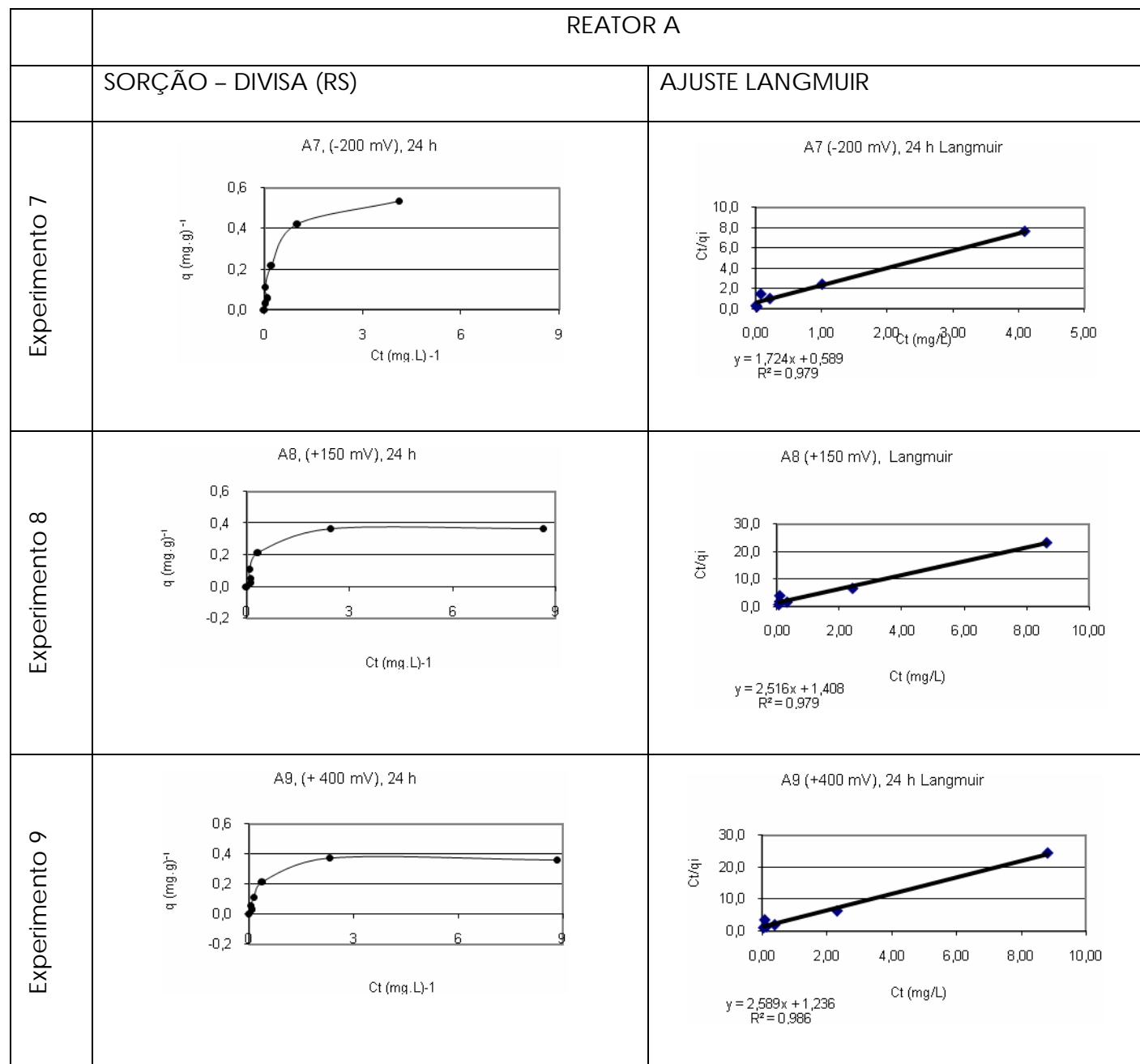
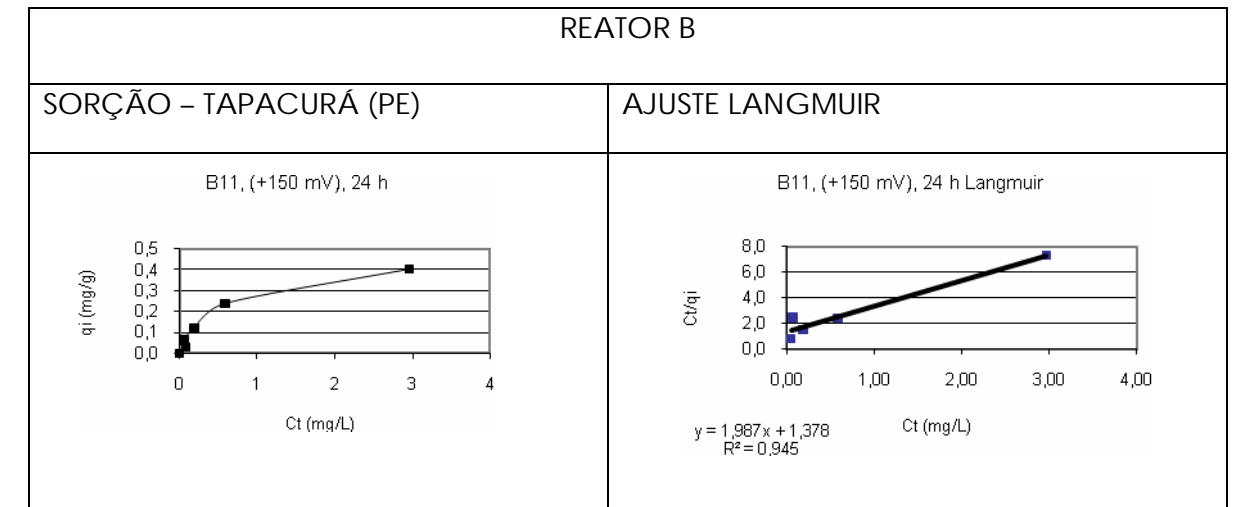
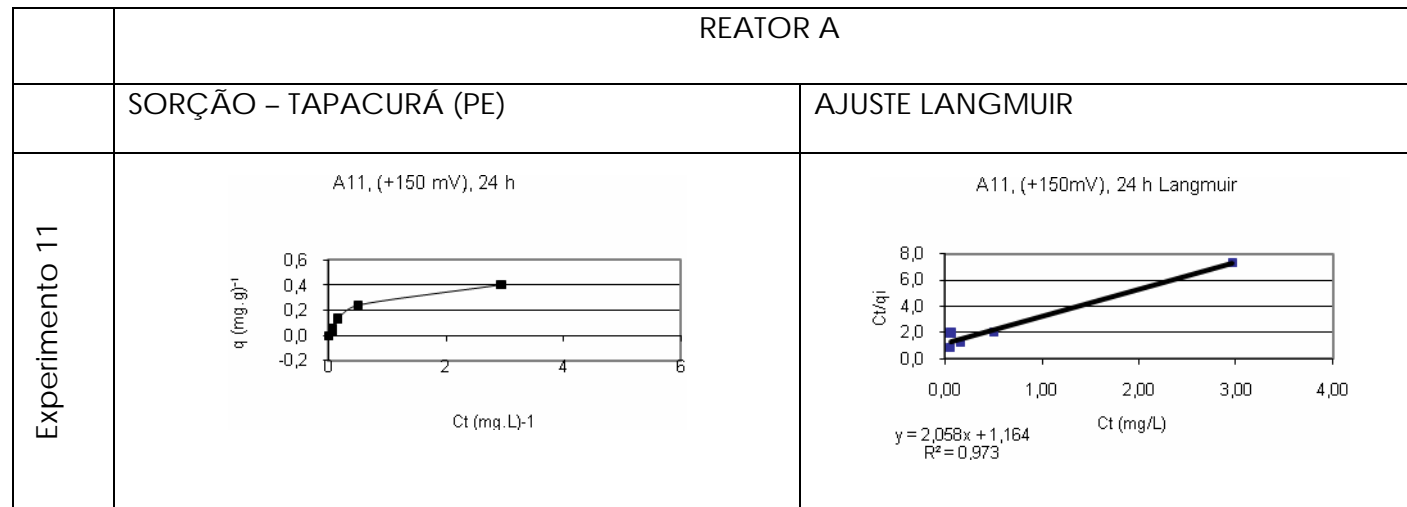
Reator A

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,06	0,713	0,0307	2,009	-1,513	-1,210	0,248
1,55	0,06	1,492	0,0642	0,909	-1,192	-1,234	0,242
3,1	0,16	2,940	0,1265	1,265	-0,898	-0,796	0,400
6,2	0,51	5,693	0,2450	2,068	-0,611	-0,295	0,712
12,4	2,96	9,440	0,4063	7,286	-0,391	0,471	1,720

Reator B

C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	C_0-C_t	q (mg/g)	C_t/q	log q	log C_t	raiz (C_t)
0	0	0,000	0,0000	x	x	x	0
0,78	0,08	0,700	0,0301	2,490	-1,521	-1,125	0,274
1,55	0,06	1,495	0,0643	0,855	-1,192	-1,260	0,235
3,1	0,19	2,910	0,1252	1,517	-0,902	-0,721	0,436
6,2	0,59	5,613	0,2416	2,429	-0,617	-0,232	0,766
12,4	2,96	9,440	0,4063	7,286	-0,391	0,471	1,720

	REATOR A		REATOR B	
	SORÇÃO - TAPACURÁ (PE)	AJUSTE LANGMUIR	SORÇÃO - TAPACURÁ (PE)	AJUSTE LANGMUIR
Experimento 3	<p>A3, (-100 mV), 24 h</p>	<p>A3 (-120 mV), 24 h Langmuir</p>	<p>B3 (-120 mV), 24 h</p>	<p>B3 (-120 mV), 24 h Langmuir</p>
Experimento 4	<p>A4 (+150 mV), 24 h</p>	<p>A4 (+150 mV), 24 h Langmuir</p>	<p>B4 (+150 mV), 24 h</p>	<p>B4 (+150 mV), 24 h Langmuir</p>
Experimento 5	<p>A5, (-200 mV), 24 h</p>	<p>A5 (-200 mV), 24 h Langmuir</p>	<p>B5, (-200 mV), 24 h</p>	<p>B5 (-180 mV), 24 h Langmuir</p>
Experimento 6	<p>A6, (+300 mV), 24 h</p>	<p>A6, (+300 mV), 24 h Langmuir</p>	<p>B6, (+300 mV), 24 h</p>	<p>B6, (+300 mV), 24 h Langmuir</p>
Experimento 10	<p>A10, (-200 mV), 24 h</p>	<p>A10, (-200mV), 24 h Langmuir</p>	<p>B10, (-200 mV), 24 h</p>	<p>B10, (-180 mV), 24 h Langmuir</p>



ANEXO 9

Dados obtidos nos experimentos de cinética

CINÉTICA - SISTEMA SALTO (RS)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Data: 02/11/2008
P adic (µg/L) = 774.25
Adição 1
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Data: 02/11/2008
P adic (µg/L) = 774.25
Adição 1
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe In qA 1/qA

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe In qB 1/qB

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Data: 03/12/2008
P adic (µg/L) = 1548.5
Adição 2
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Data: 03/12/2008
P adic (µg/L) = 1548.5
Adição 2
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe In qA 1/qA

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe In qB 1/qB

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Data: 04/12/2008
P adic (µg/L) = 3097
Adição 3
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Data: 04/12/2008
P adic (µg/L) = 3097
Adição 3
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe In qA 1/qA

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe In qB 1/qB

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Data: 05/12/2008
P adic (µg/L) = 6194
Adição 4
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Data: 05/12/2008
P adic (µg/L) = 6194
Adição 4
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe In qA 1/qA

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe In qB 1/qB

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Data: 06/12/2008
P adic (µg/L) = 12388
Adição 5
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Data: 06/12/2008
P adic (µg/L) = 12388
Adição 5
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe In qA 1/qA

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe In qB 1/qB

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Data: 07/12/2008
P adic (µg/L) = 18582
Adição 6
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Data: 07/12/2008
P adic (µg/L) = 18582
Adição 6
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +200 mV
Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe In qA 1/qA

EXPERIMENTO 8 - CONDIÇÃO OXIDADA: +300 mV
Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parabolica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 In (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe In qB 1/qB

Md_A8 174.9 25.2 5.5 25.3
max 340.6 26.7 5.7 26.8
min 76.5 24.5 5.2 24.6
var 264.1 2.2 0.4 2.2
INICIAL 76.5 24.7 5.66 24.7
FINAL 201 24.5 5.42 24.6

Md_B8 257.6 25.1 5.4 24.0
max 390.7 26.3 5.5 25.5
min 37.6 24.4 5.3 23.1
var 353.1 1.9 0.3 2.4
INICIAL 151 24.8 5.5 23.8
FINAL 237 24.5 5.38 23.3

CINÉTICA - TAPACURÁ (PE)

EXPERIMENTO 3 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -100 mV
Data: 16/09/09
P adic (µg/L) = 759.25
P adic (µmol/L) = 25
Adição 1
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)
0 -126.8 27 6.42 27.1 18.6 0.60

Adição 1
t Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)
0 -126.8 27.7 6.7 26.7 18.6 0.60

EXPERIMENTO 3 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -100 mV

Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe ln qA 1/qA

Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe ln qB 1/qB

EXPERIMENTO 3 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -100 mV
Data: 17/09/08
P adic (µg/L) = 1548.5
P adic (µmol/L) = 50
Adição 2
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)
0 -122.9 26.8 6.32 26.9 94.3 3.04

Adição 2
t Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)
0 -123.6 27.6 6.48 25.8 160.0 5.17

Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe ln qA 1/qA

Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe ln qB 1/qB

EXPERIMENTO 3 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -100 mV
Data: 18/09/08
P adic (µg/L) = 3097
P adic (µmol/L) = 100
Adição 3
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)
0 -128.7 26.6 6.21 26.6 49.3 1.59

Adição 3
t Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)
0 -113.0 27 6.3 25.4 54.3 1.75

Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe ln qA 1/qA

Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe ln qB 1/qB

EXPERIMENTO 3 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -100 mV
Data: 19/09/08
P adic (µg/L) = 6194
P adic (µmol/L) = 200
Adição 4
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)
0 -96.90 26.5 5.99 26.5 348.6 11.26

Adição 4
t Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)
0 -91.70 27 6.06 24.7 231.4 7.47

Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe ln qA 1/qA

Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe ln qB 1/qB

EXPERIMENTO 3 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -100 mV
Data: 20/09/08
P adic (µg/L) = 12388
P adic (µmol/L) = 400
Adição 5
t (h) Eh temp/Eh pH temp/pH A (µg/L) A (µmol/L)
0 -113.8 26.7 5.88 26.7 2770.0 89.44

Adição 5
t Eh temp/Eh pH temp/pH B (µg/L) B (µmol/L)
0 -108.0 27.2 5.83 25.6 4993.3 161.23

Reator A
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qA (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qA/qe ln qA 1/qA

Reator B
ordem zero 1a ordem 2a ordem Elovich Parábólica Potência Z
qB (µmol/g) C/C0 ln (C/C0) 1/(C/C0) C0-C qB/qe ln qB 1/qB

Md_A3 -110.6 28.5 6.07 28.60
max -60.9 33.0 6.42 33.1
min -128.7 26.2 5.68 26.3
var 67.8 6.8 0.74 6.8
INICIAL -126.8 27.0 6.42 27.1
FINAL -111.7 26.2 5.77 26.3

Md_B3 -106.1 29.1 6.13 27.50
max -75.4 33.8 6.70 32.20
min -126.8 26.7 5.57 24.70
var 51.4 7.1 1.13 7.50
INICIAL -126.8 27.7 6.70 26.70
FINAL -83.5 26.7 5.65 26.10

CINÉTICA - TAPACURÁ (PE)

EXPERIMENTO 4 - CONDIÇÃO OXIDADA: +100 mV
Data: 13/10/08
P adic (µg/L) = 759
Adição 1 P adic (µmol/L) = 25

Table with 7 columns: t=, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Data points for t=0 to 20 hours.

P adic (µg/L) = 759
P adic (µmol/L) = 25

Table with 7 columns: Adição 1, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Data points for Adição 1.

EXPERIMENTO 4 - CONDIÇÃO OXIDADA: +100 mV

Reator A

Table with 4 columns: ln t, raiz t, log t. Data points for ln t, raiz t, log t.

Table with 8 columns: qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Data points for qA, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Reator B

Table with 8 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Data points for qB, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

EXPERIMENTO 4 - CONDIÇÃO OXIDADA: +100 mV
Data: 14/10/08
P adic (µg/L) = 1549
Adição 2 P adic (µmol/L) = 50

Table with 7 columns: t=, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Data points for t=0 to 24 hours.

P adic (µg/L) = 1549
P adic (µmol/L) = 50

Table with 7 columns: Adição 2, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Data points for Adição 2.

Table with 4 columns: ln t, raiz t, log t. Data points for ln t, raiz t, log t.

Reator A

Table with 8 columns: qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Data points for qA, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Reator B

Table with 8 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Data points for qB, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

EXPERIMENTO 4 - CONDIÇÃO OXIDADA: +100 mV
Data: 15/10/08
P adic (µg/L) = 3097
Adição 3 P adic (µmol/L) = 100

Table with 7 columns: t=, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Data points for t=0 to 24 hours.

P adic (µg/L) = 3097
P adic (µmol/L) = 100

Table with 7 columns: Adição 3, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Data points for Adição 3.

Table with 4 columns: ln t, raiz t, log t. Data points for ln t, raiz t, log t.

Reator A

Table with 8 columns: qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Data points for qA, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Reator B

Table with 8 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Data points for qB, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

EXPERIMENTO 4 - CONDIÇÃO OXIDADA: +100 mV
Data: 16-18/10/08
P adic (µg/L) = 6194
Adição 4 P adic (µmol/L) = 200

Table with 7 columns: t=, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Data points for t=0 to 50 hours.

P adic (µg/L) = 6194
P adic (µmol/L) = 200

Table with 7 columns: Adição 4, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Data points for Adição 4.

Table with 4 columns: ln t, raiz t, log t. Data points for ln t, raiz t, log t.

Reator A

Table with 8 columns: qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Data points for qA, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Reator B

Table with 8 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Data points for qB, C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), CO-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

Summary statistics table for Md_A4: max, min, var, INICIAL, FINAL.

Summary statistics table for Md_B4: max, min, var, INICIAL, FINAL.

CINÉTICA - TAPACURÁ (PE)

EXPERIMENTO 5 - CONDIÇÃO REDUZIDA: - 200 mV

Data: 25/10/08

P adic (µg/L) = 759

Table with 7 columns: t= (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Row 0: -187.1, 24.5, 7.08, 24.5, 212.857, 6.87

Table with 7 columns: t= (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 1-9 with various values.

P adic (µg/L) = 759

Table with 7 columns: Adição 1, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Row 0: -184.3, 24.4, 7.21, 24.1, 45.00, 1.45

Table with 7 columns: Adição 1, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 0.05-24 with various values.

EXPERIMENTO 5 - CONDIÇÃO REDUZIDA: - 200 mV

Reator A

Table with 12 columns: In t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Rows 0-24 with various values.

Reator B

Table with 12 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Rows 0-24 with various values.

EXPERIMENTO 5 - CONDIÇÃO REDUZIDA: - 200 mV

Data: 26/10/2008

P adic (µg/L) = 1549

Table with 7 columns: Adição 2, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Row 0: -197.5, 25.6, 7.26, 25.6, 54.35, 1.75

Table with 7 columns: Adição 2, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 0.05-24 with various values.

P adic (µg/L) = 1549

Table with 7 columns: Adição 2, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Row 0: -206, 25.4, 7.42, 24.8, 49.11, 1.59

Table with 7 columns: Adição 2, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 0.05-24 with various values.

Reator A

Table with 12 columns: In t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Rows 0-24 with various values.

Reator B

Table with 12 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Rows 0-24 with various values.

EXPERIMENTO 5 - CONDIÇÃO REDUZIDA: - 200 mV

Data: 27/10/2008

P adic (µg/L) = 3097

Table with 7 columns: Adição 3, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Row 0: -184.2, 25.8, 7.36, 25.8, 508.33, 16.41

Table with 7 columns: Adição 3, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 0.05-24 with various values.

P adic (µg/L) = 3097

Table with 7 columns: Adição 3, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Row 0: -182.3, 25.7, 7.40, 24.8, 261.67, 8.45

Table with 7 columns: Adição 3, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 0.05-24 with various values.

Reator A

Table with 12 columns: In t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Rows 0-24 with various values.

Reator B

Table with 12 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Rows 0-24 with various values.

EXPERIMENTO 5 - CONDIÇÃO REDUZIDA: - 200 mV

Data: 28/10/2008

P adic (µg/L) = 6194

Table with 7 columns: Adição 4, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Row 0: -182, 25.6, 7.31, 25.6, 985.00, 31.80

Table with 7 columns: Adição 4, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 0.05-11 with various values.

P adic (µg/L) = 6194

Table with 7 columns: Adição 4, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Row 0: -182.3, 25.5, 7.43, 24.3, 1095.00, 35.36

Table with 7 columns: Adição 4, (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 0.05-27 with various values.

Reator A

Table with 12 columns: In t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA. Rows 0-27 with various values.

Reator B

Table with 12 columns: qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB. Rows 0-27 with various values.

Summary table for Adição 4: Md_A5, max, min, var, INICIAL, FINAL.

Summary table for Adição 4: Md_B5, max, min, var, INICIAL, FINAL.

CINETICA - TAPACURA (PE)

EXPERIMENTO 10 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -200 mV
Data: 14/01/2009
P adic (µg/L) = 759
P adic (µmol/L) = 25
Adição 1

Adição 1
P adic (µg/L) = 759
P adic (µmol/L) = 25

EXPERIMENTO 10 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -180 mV
Reator A

Reator B

EXPERIMENTO 10 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -200 mV
Data: 15/01/2009
P adic (µg/L) = 1549
P adic (µmol/L) = 50
Adição 2

Adição 2
P adic (µg/L) = 1549
P adic (µmol/L) = 50

Reator A

Reator B

EXPERIMENTO 10 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -200 mV
Data: 16/01/2009
P adic (µg/L) = 3097
P adic (µmol/L) = 100
Adição 3

Adição 3
P adic (µg/L) = 3097
P adic (µmol/L) = 100

Reator A

Reator B

EXPERIMENTO 10 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -200 mV
Data: 17/01/2009
P adic (µg/L) = 6194
P adic (µmol/L) = 200
Adição 4

Adição 4
P adic (µg/L) = 6194
P adic (µmol/L) = 200

Reator A

Reator B

EXPERIMENTO 10 - CONDIÇÃO REDUZIDA: -200 mV
Data: 18/01/2009
P adic (µg/L) = 12388
P adic (µmol/L) = 400
Adição 5

Adição 5
P adic (µg/L) = 12388
P adic (µmol/L) = 400

Reator A

Reator B

Md_A10 -180.90 25.59 5.88 25.80
max -57.6 27.9 6.6 27.8
min -232.4 23.9 5.0 24.1
var 174.8 4.0 1.6 3.7
INICIAL -180.5 25.1 6.63 25.4
FINAL -154.9 25.6 6.31 25.6

Md_A10 -219.25 25.86 6.04 25.19
max -94.8 28.0 6.7 27.4
min -290.2 24.1 5.3 23.4
var 195.4 3.9 1.3 4.0
INICIAL -241.2 25.4 6.65 24.3
FINAL -172.8 25.5 5.57 24.9

CINÉTICA - TAPACURÁ (PE)

EXPERIMENTO 11 - CONDIÇÃO OXIDADA: + 200 mV

Data: 20/01/2009

Table with experimental parameters for Adição 1: P adic (µg/L) = 759, P adic (µmol/L) = 25.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 1-9.

Table with experimental parameters for Adição 1: P adic (µg/L) = 759, P adic (µmol/L) = 25.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 1-9.

EXPERIMENTO 11 - CONDIÇÃO OXIDADA: + 200 mV

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

EXPERIMENTO 11 - CONDIÇÃO OXIDADA: + 200 mV

Data: 21/01/2009

Table with experimental parameters for Adição 2: P adic (µg/L) = 1519, P adic (µmol/L) = 50.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 1-9.

Table with experimental parameters for Adição 2: P adic (µg/L) = 1519, P adic (µmol/L) = 50.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 1-9.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

EXPERIMENTO 11 - CONDIÇÃO OXIDADA: + 200 mV

Data: 22/01/2009

Table with experimental parameters for Adição 3: P adic (µg/L) = 3037, P adic (µmol/L) = 100.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 1-9.

Table with experimental parameters for Adição 3: P adic (µg/L) = 3037, P adic (µmol/L) = 100.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 1-9.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

EXPERIMENTO 11 - CONDIÇÃO OXIDADA: + 200 mV

Data: 23/01/2009

Table with experimental parameters for Adição 4: P adic (µg/L) = 6194, P adic (µmol/L) = 200.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 1-10.

Table with experimental parameters for Adição 4: P adic (µg/L) = 6194, P adic (µmol/L) = 200.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 1-10.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

EXPERIMENTO 11 - CONDIÇÃO OXIDADA: + 200 mV

Data: 24/01/2009

Table with experimental parameters for Adição 5: P adic (µg/L) = 12388, P adic (µmol/L) = 400.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, A (µg/L), A (µmol/L). Rows 1-11.

Table with experimental parameters for Adição 5: P adic (µg/L) = 12388, P adic (µmol/L) = 400.

Table with 7 columns: t (h), Eh, temp/Eh, pH, temp/pH, B (µg/L), B (µmol/L). Rows 1-11.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qA (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qA/qe, ln qA, 1/qA.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

Table with 13 columns: ln t, raiz t, log t, qB (µmol/g), C/C0, ln (C/C0), 1/(C/C0), C0-C, qB/qe, ln qB, 1/qB.

Table with 8 columns: ordem zero, 1a ordem, 2a ordem, Elovich, Parabólica, Potência, Z.

Summary table for Adição 1: Md_A11, max, min, var, INICIAL, FINAL.

Summary table for Adição 2: Md_A11, max, min, var, INICIAL, FINAL.

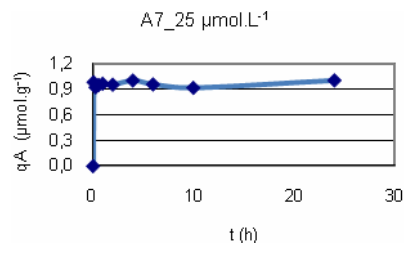
Summary table for Adição 3: Md_A11, max, min, var, INICIAL, FINAL.

Summary table for Adição 4: Md_A11, max, min, var, INICIAL, FINAL.

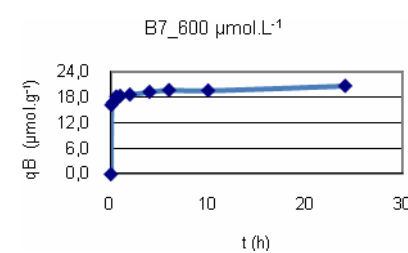
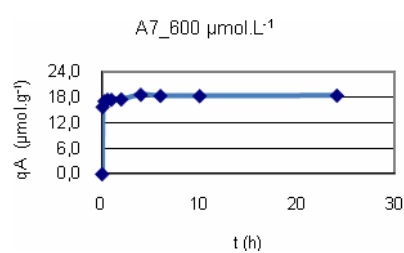
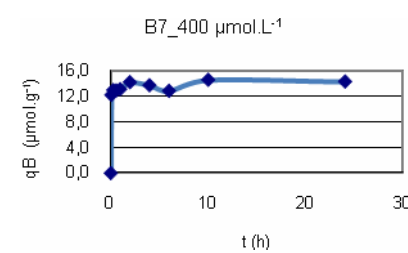
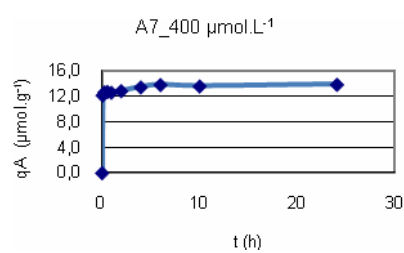
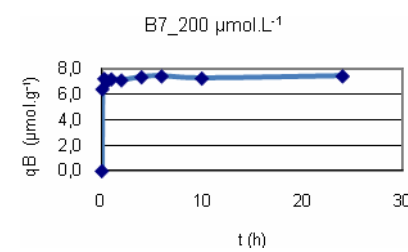
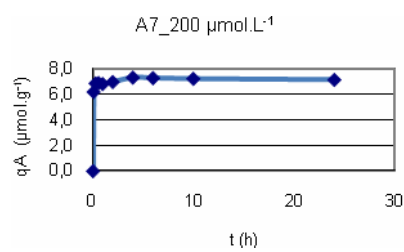
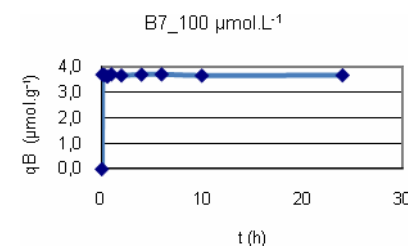
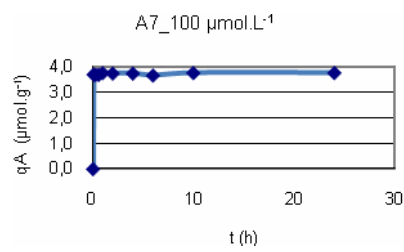
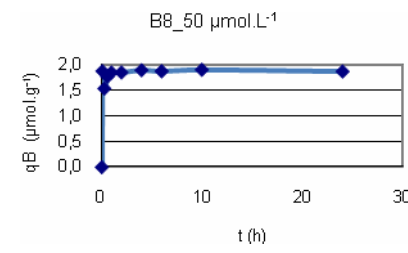
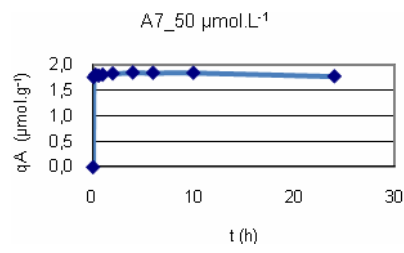
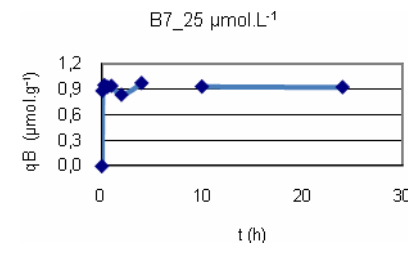
Summary table for Adição 5: Md_A11, max, min, var, INICIAL, FINAL.

CINÉTICA – EXPERIMENTO 7 - DIVISA (RS)

CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)

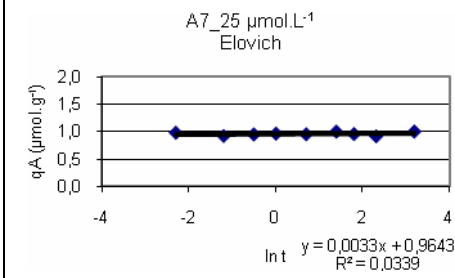


CONDIÇÃO REDUZIDA (-100 mV)

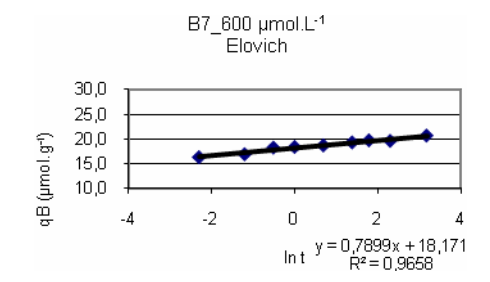
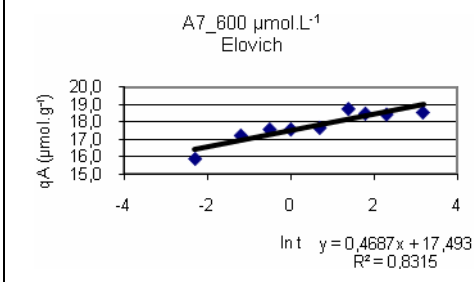
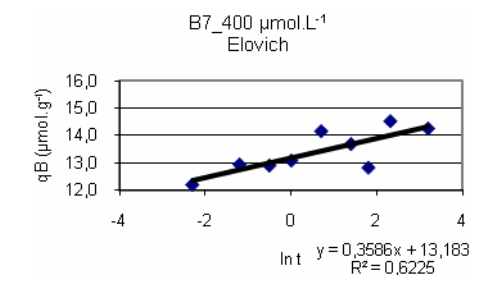
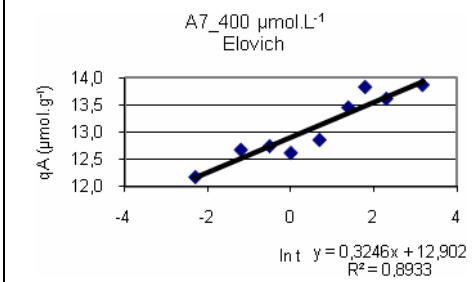
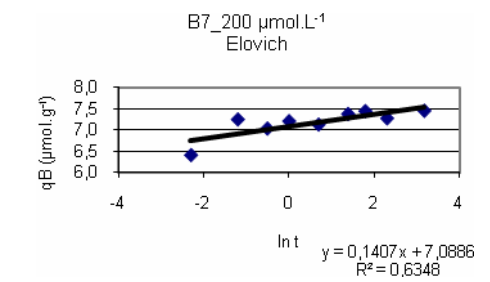
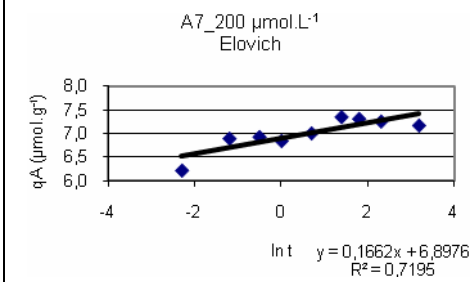
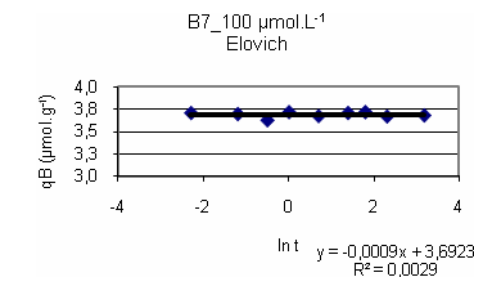
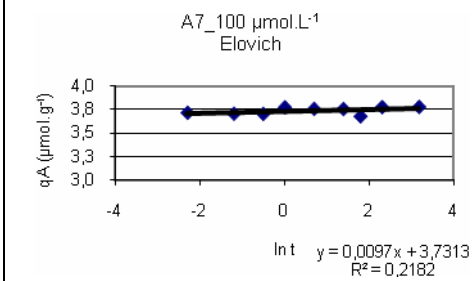
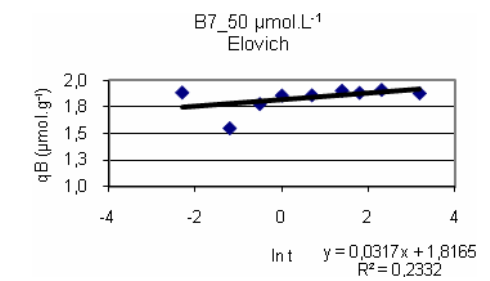
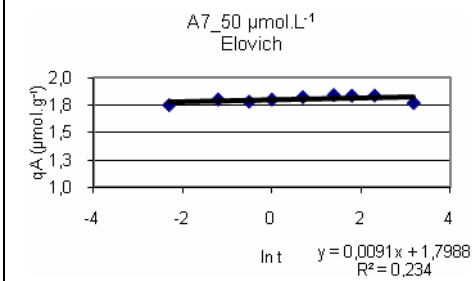
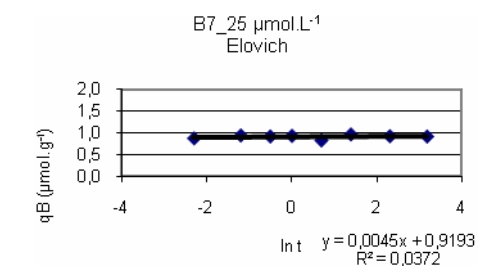


EXPERIMENTO 7 – DIVISA - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)

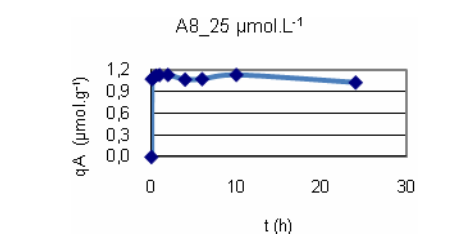


CONDIÇÃO REDUZIDA (-100 mV)

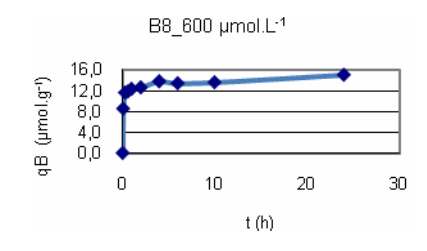
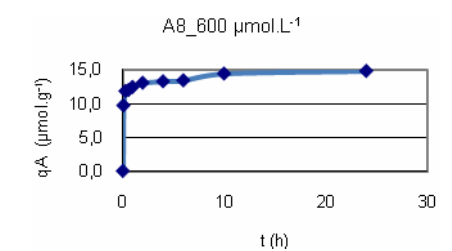
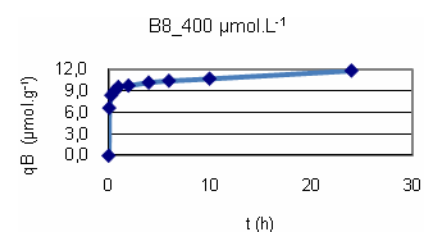
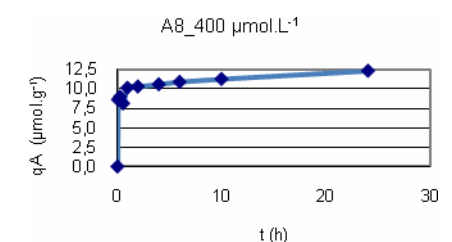
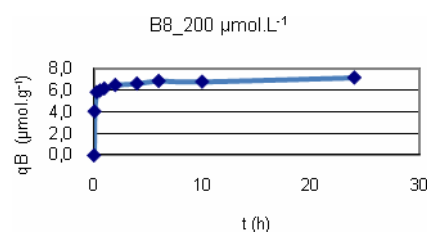
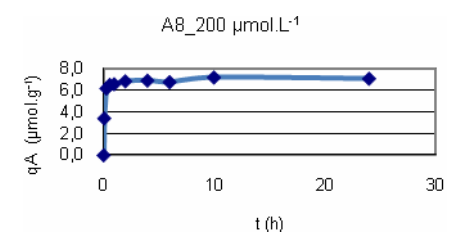
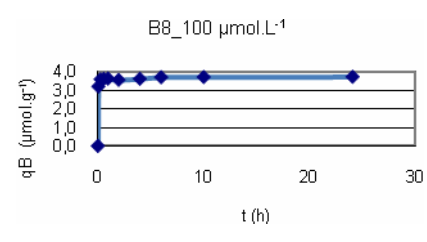
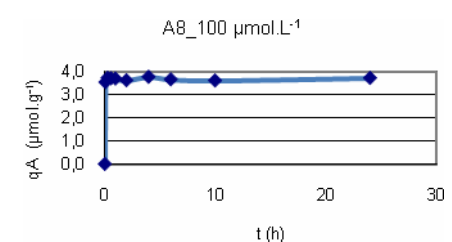
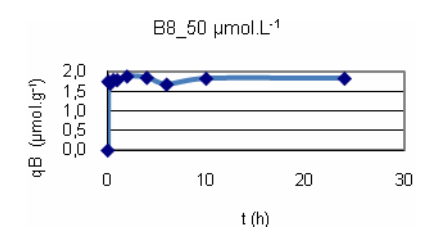
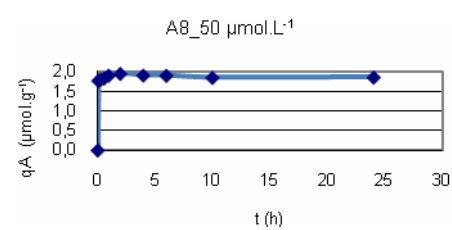
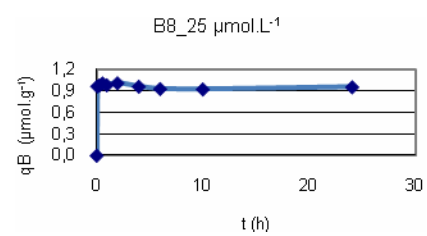


CINÉTICA – EXPERIMENTO 8 - DIVISA (RS)

CONDIÇÃO OXIDADA (+150 mV)

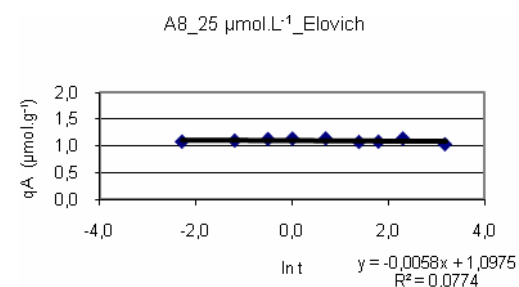


CONDIÇÃO OXIDADA (+250 mV)

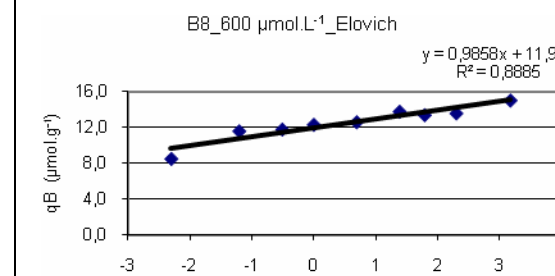
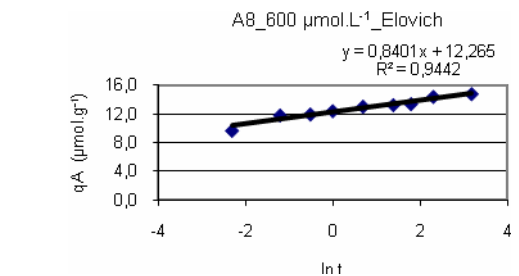
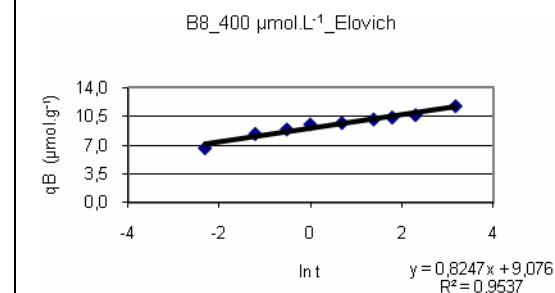
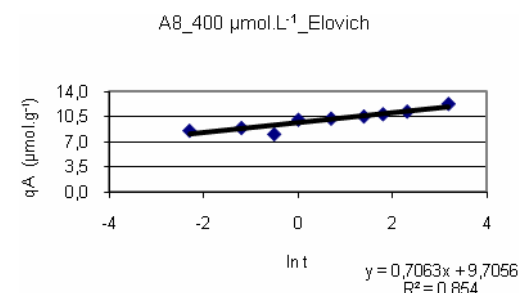
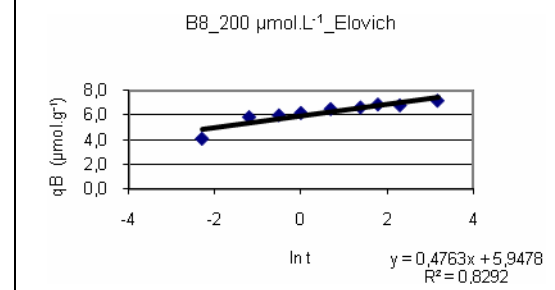
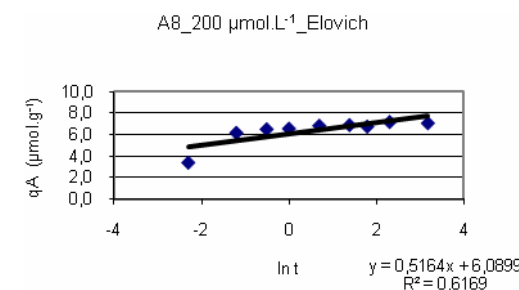
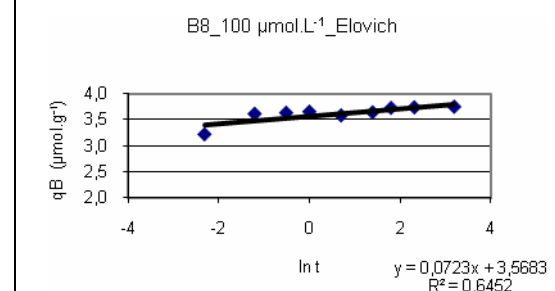
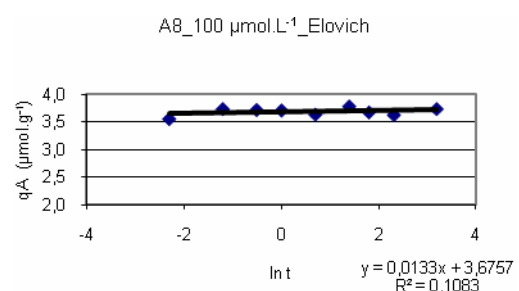
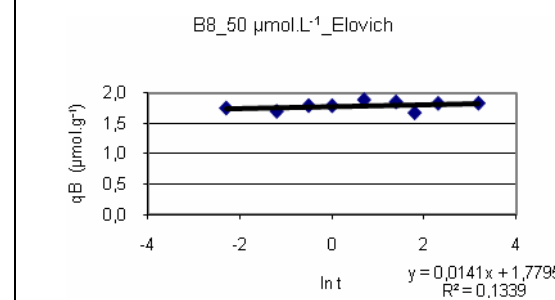
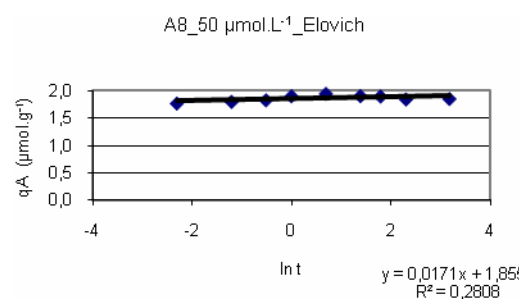
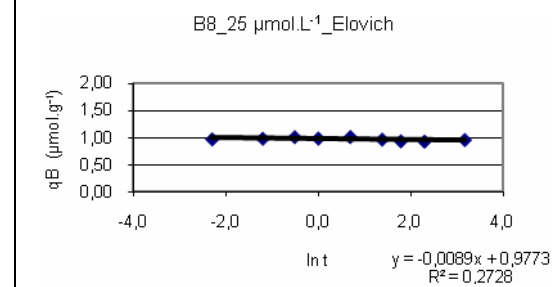


EXPERIMENTO 8 - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO REDUZIDA (+150 mV)



CONDIÇÃO REDUZIDA (+250 mV)



CINÉTICA – EXPERIMENTO 9 - DIVISA (RS)

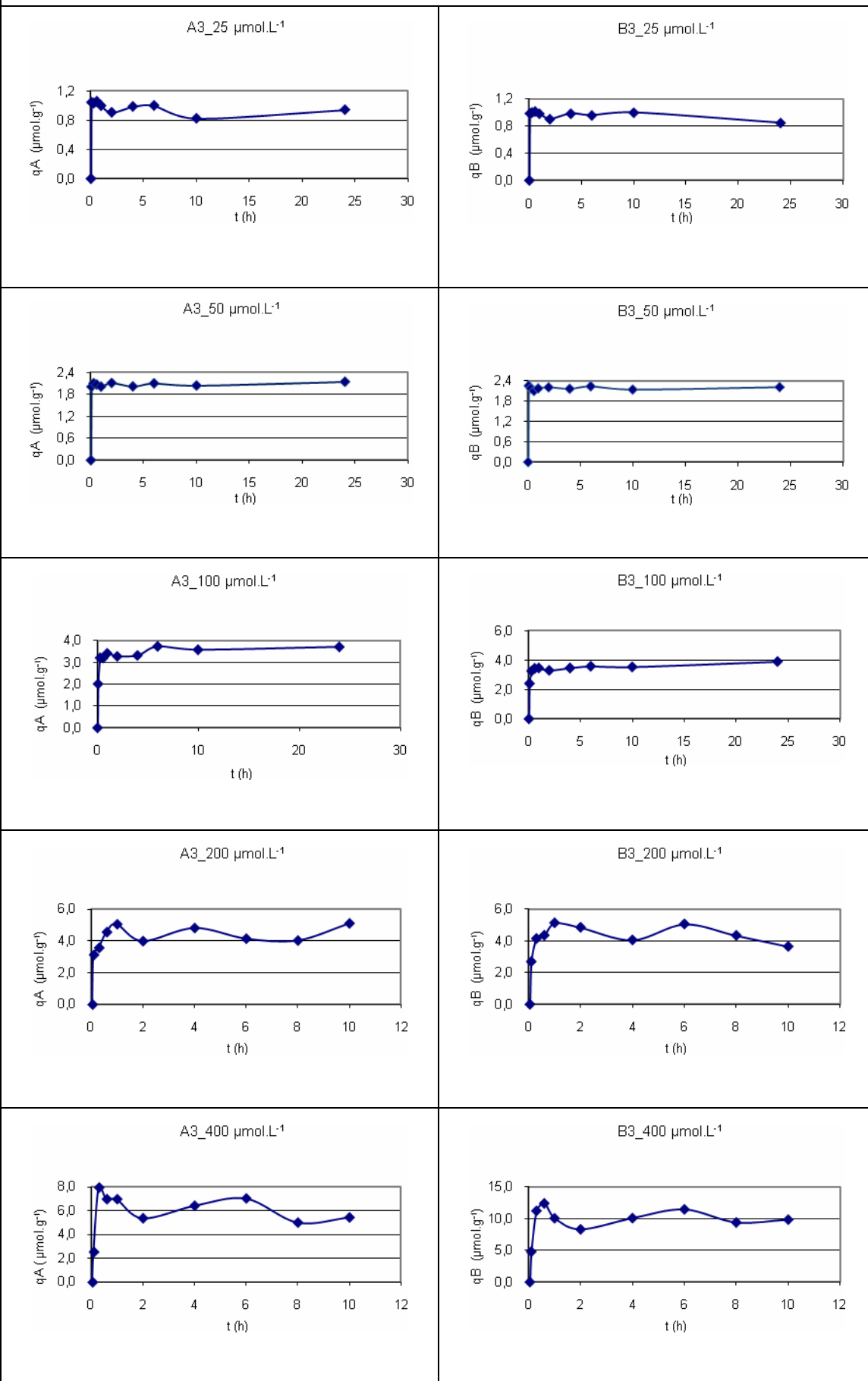
CONDIÇÃO OXIDADA (+400 mV)

AJUSTE ELOVICH

<p>A9_25 $\mu\text{mol.L}^{-1}$</p>	<p>Reator A_25 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ _Elovich</p> <p>$y = -0,005x + 0,938$ $R^2 = 0,1833$</p>
<p>A9_50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$</p>	<p>Reator A_50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ _Elovich</p> <p>$y = 0,0259x + 1,8496$ $R^2 = 0,8103$</p>
<p>A9_100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$</p>	<p>Reator A_100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ _Elovich</p> <p>$y = 0,1026x + 3,4064$ $R^2 = 0,6713$</p>
<p>A9_200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$</p>	<p>Reator A_200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ _Elovich</p> <p>$y = 0,5026x + 5,8888$ $R^2 = 0,8757$</p>
<p>A9_400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$</p>	<p>Reator A_400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ _Elovich</p> <p>$y = 0,9808x + 9,0732$ $R^2 = 0,9219$</p>
<p>A9_600 $\mu\text{mol.L}^{-1}$</p>	<p>Reator A_600 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ _Elovich</p> <p>$y = 0,582x + 12,679$ $R^2 = 0,767$</p>

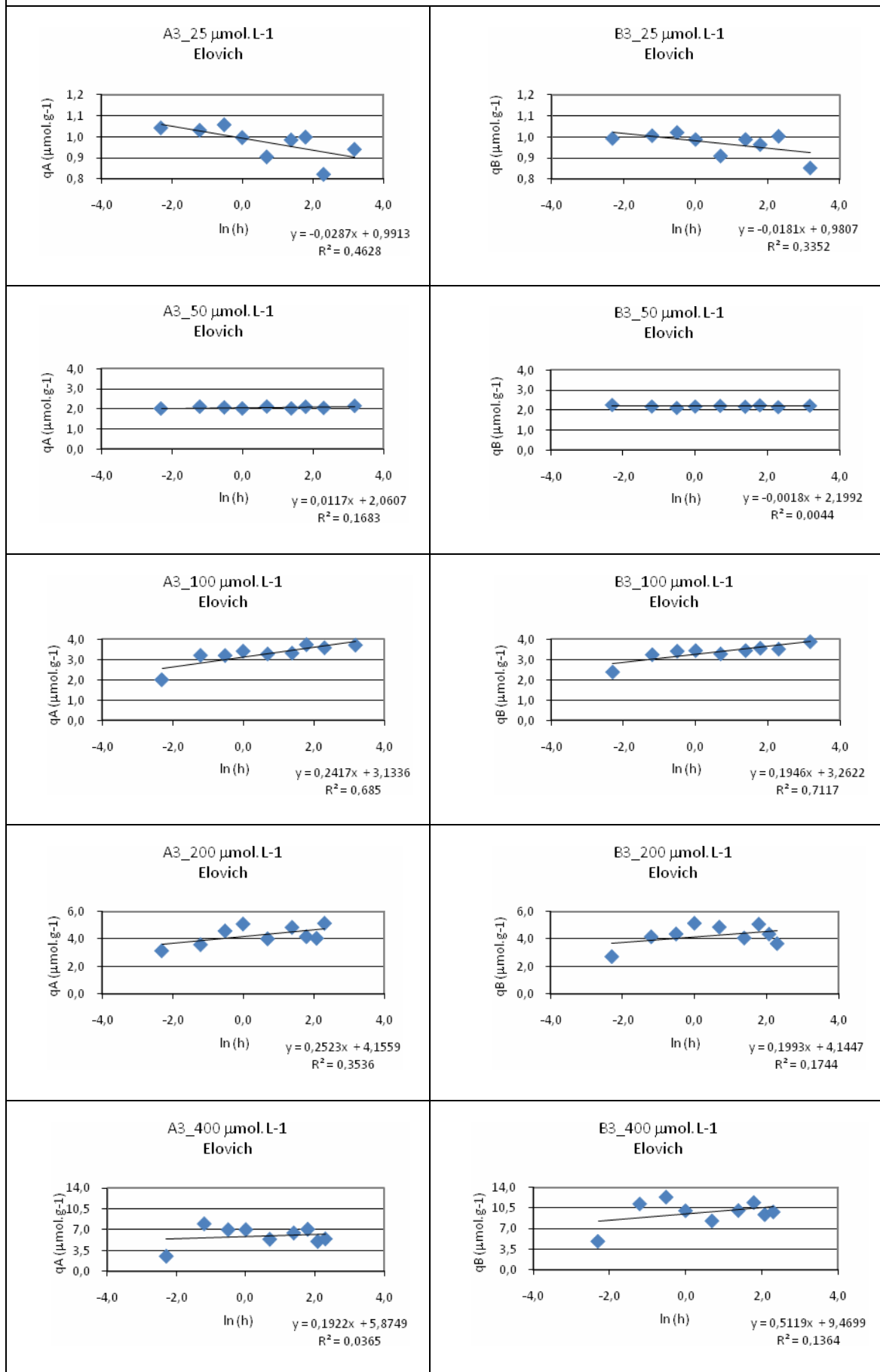
CINÉTICA - EXPERIMENTO 3 - TAPACURÁ (PE)

CONDIÇÃO REDUZIDA (-100 mV)



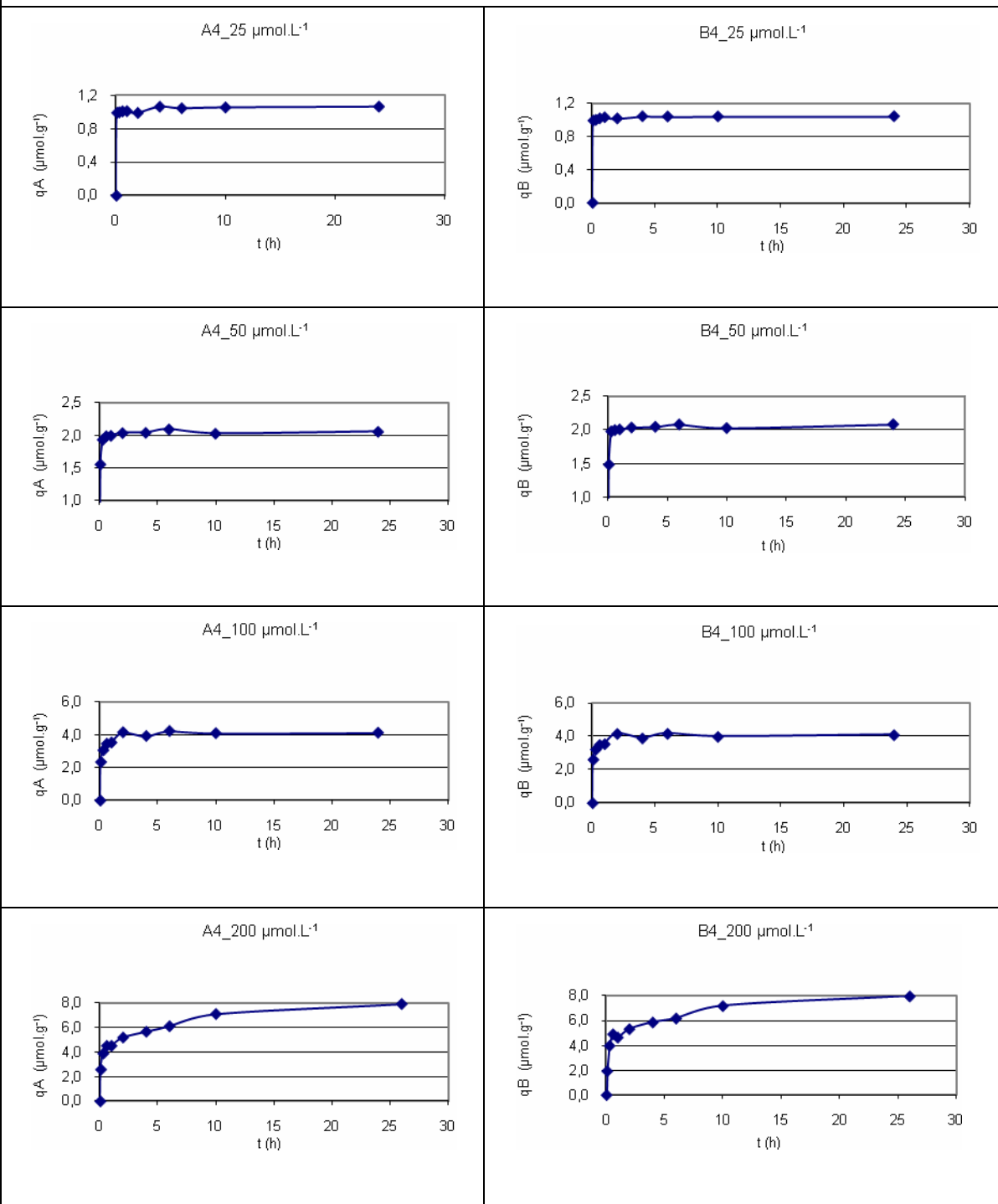
EXPERIMENTO 3 - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO REDUZIDA (-100 mV)



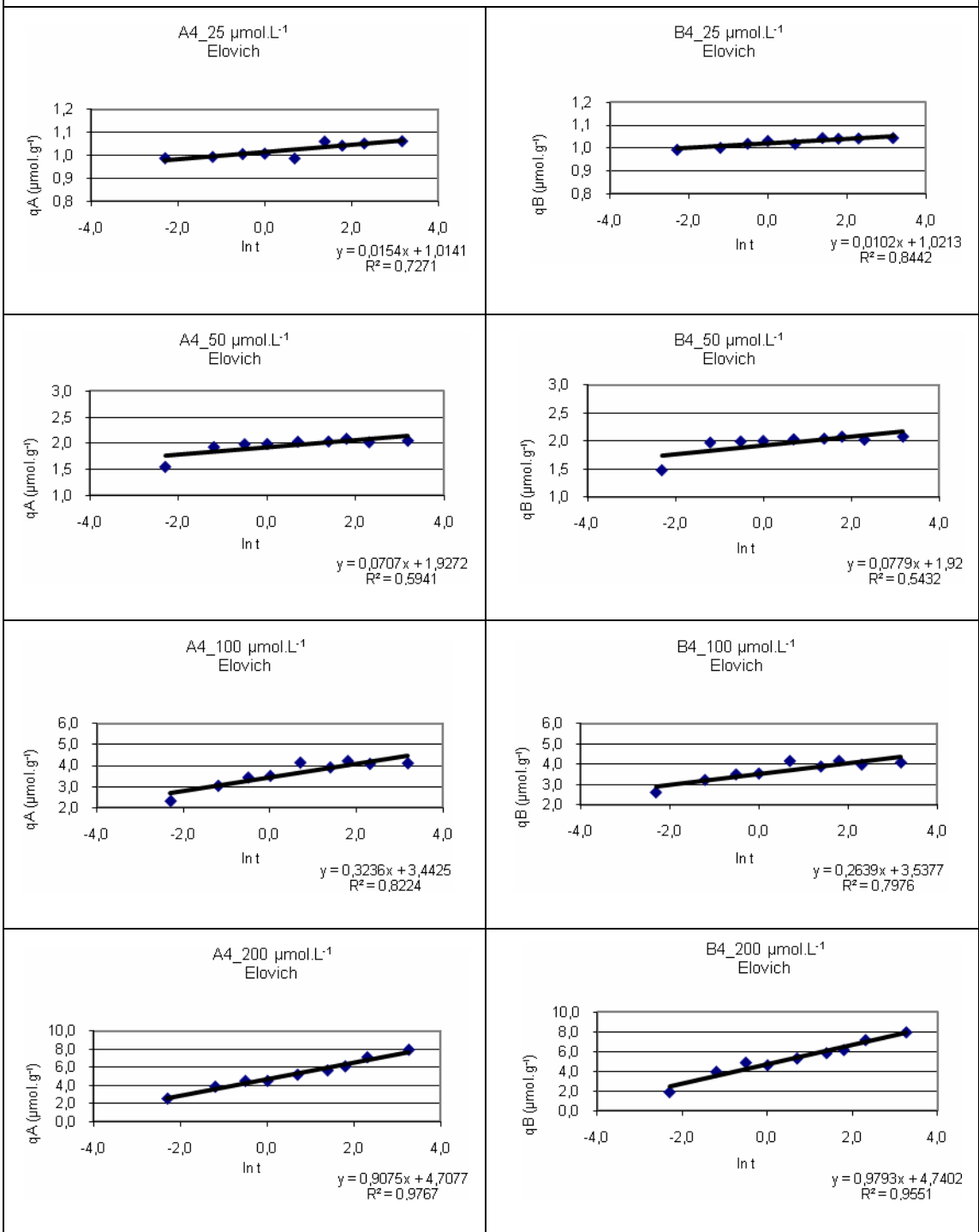
CINÉTICA - EXPERIMENTO 4 - TAPACURÁ (PE)

CONDIÇÃO OXIDADA (+150 mV)



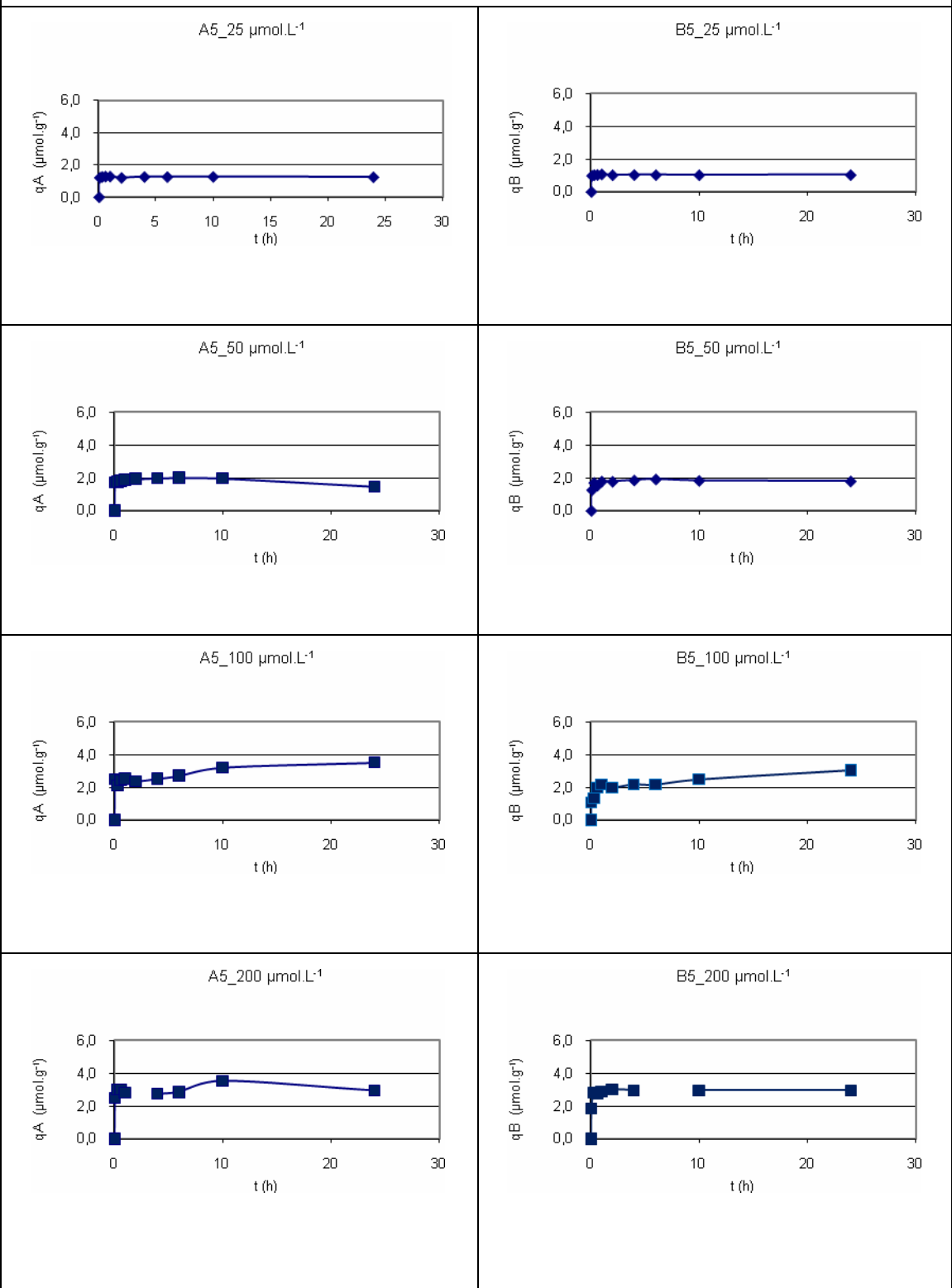
EXPERIMENTO 4 - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO OXIDADA (+150 mV)



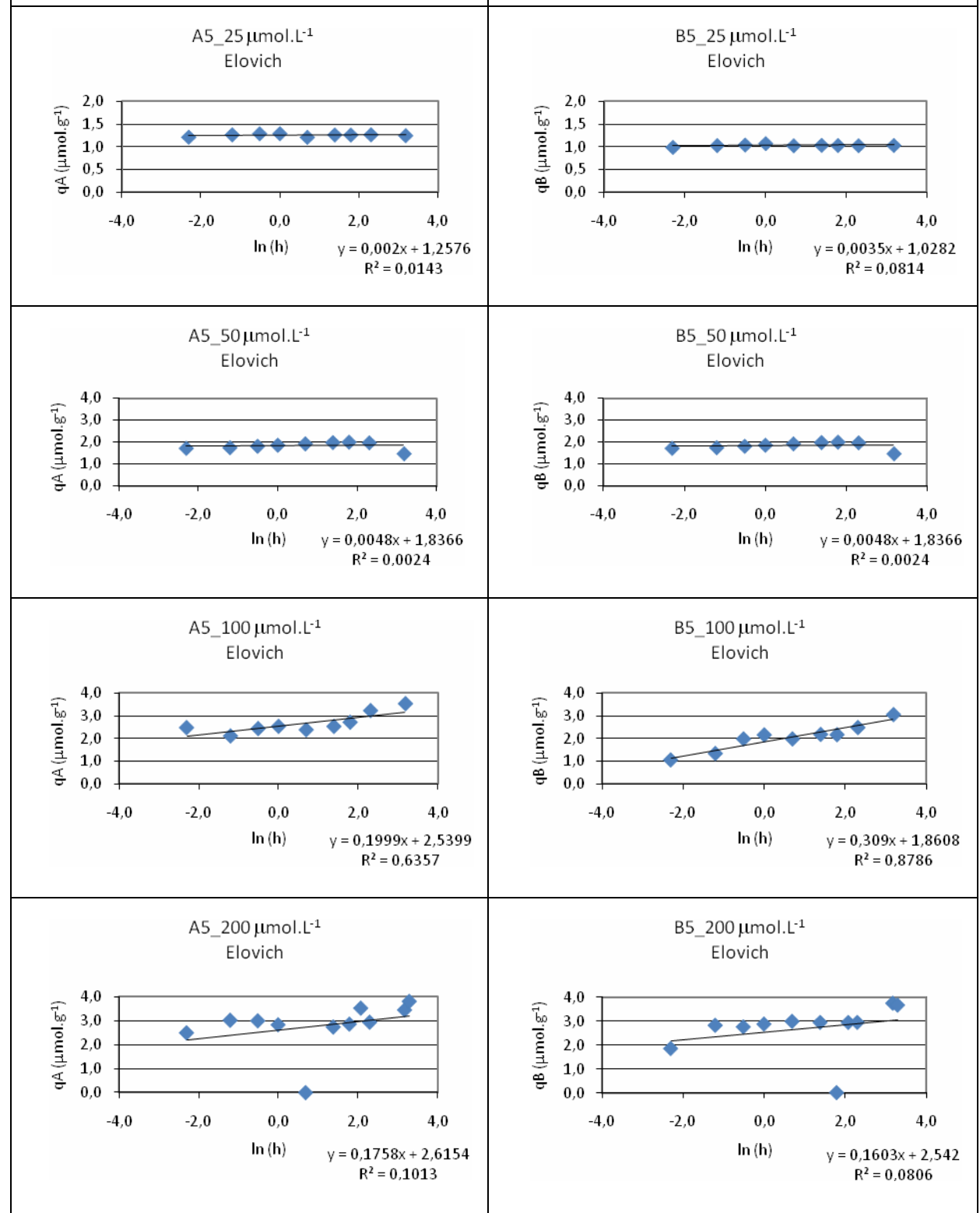
CINÉTICA - EXPERIMENTO 5 - TAPACURÁ (PE)

CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)



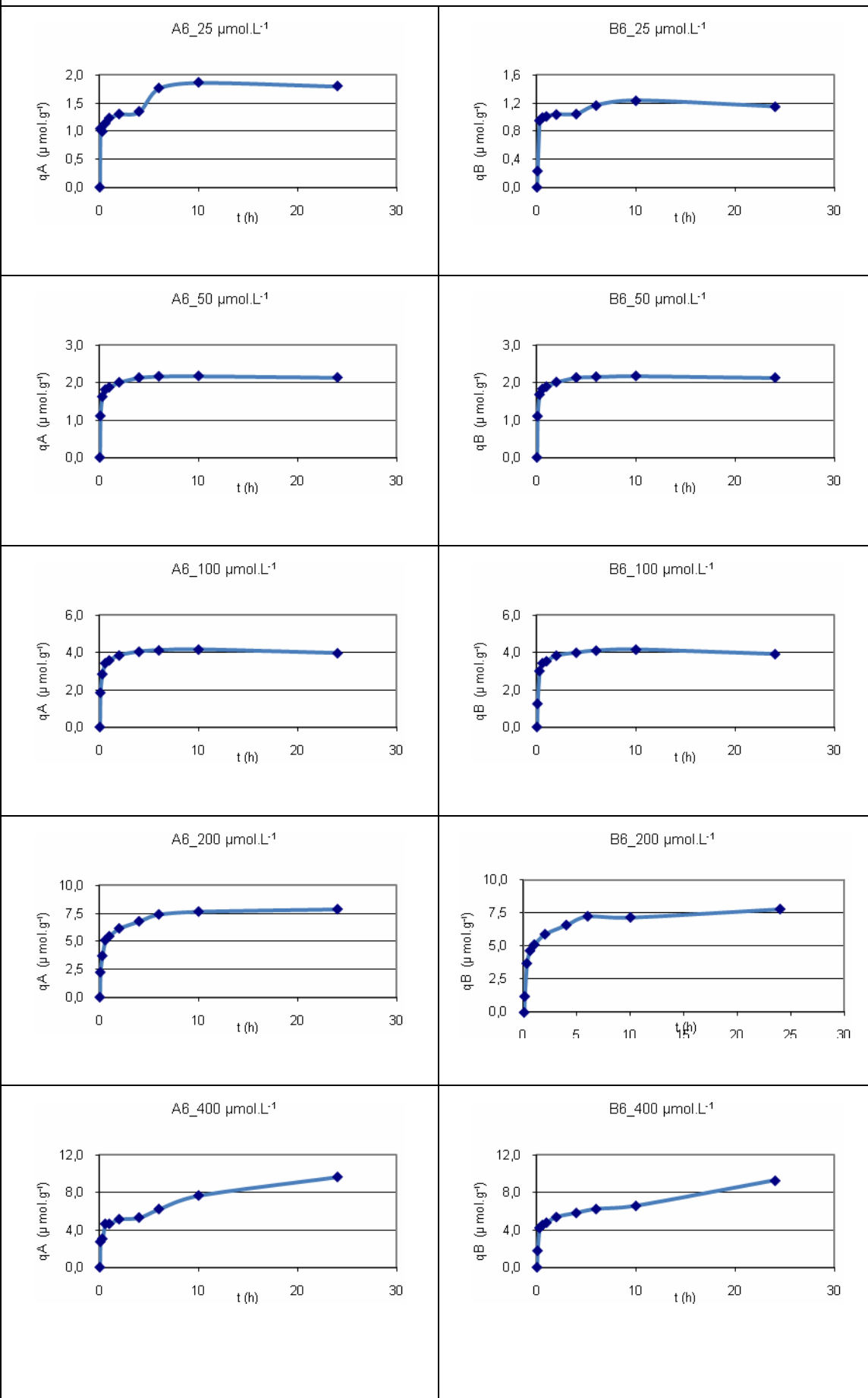
EXPERIMENTO 5 - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)



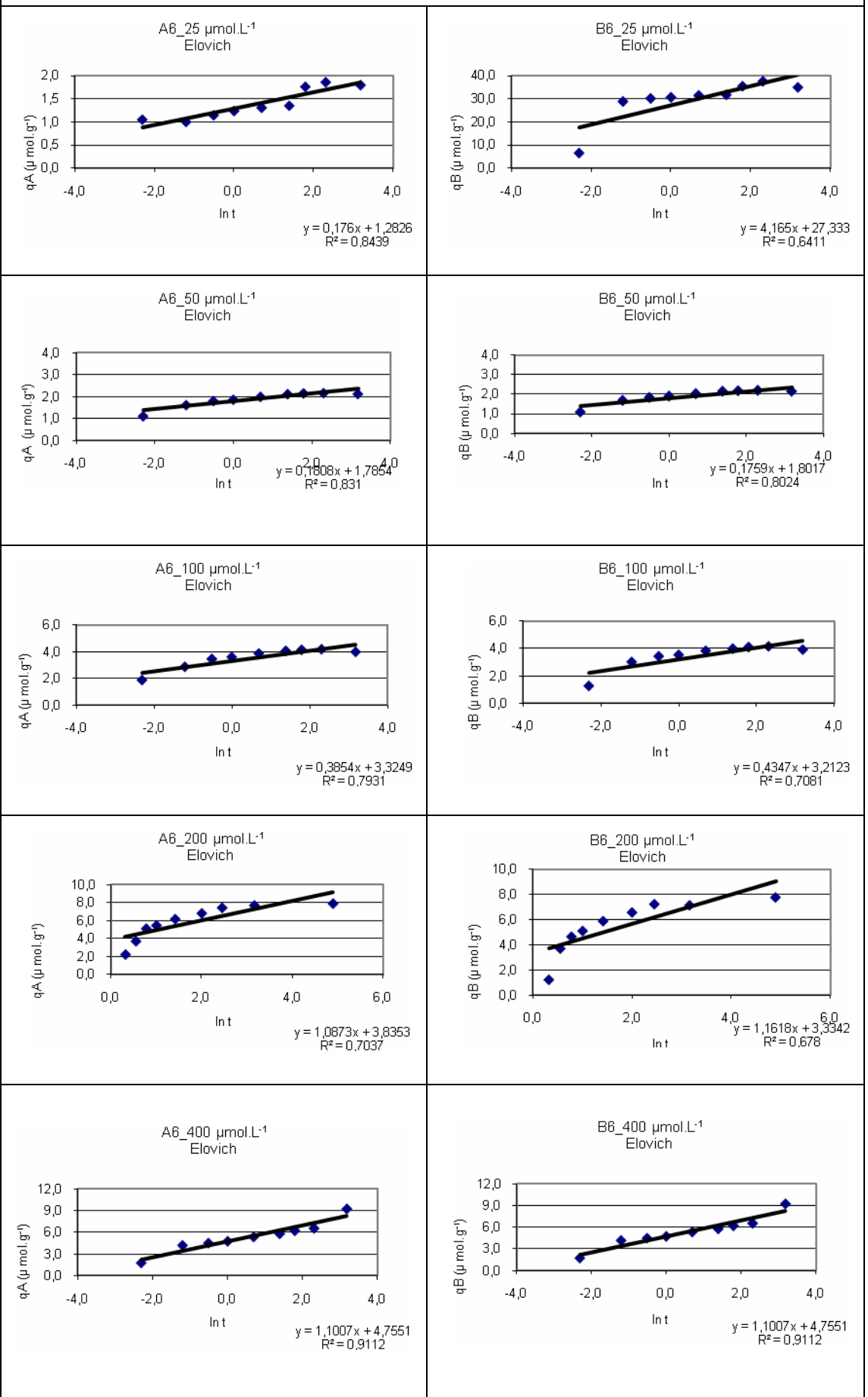
CINÉTICA - EXPERIMENTO 6 - TAPACURÁ (PE)

CONDIÇÃO OXIDADA (+300 mV)



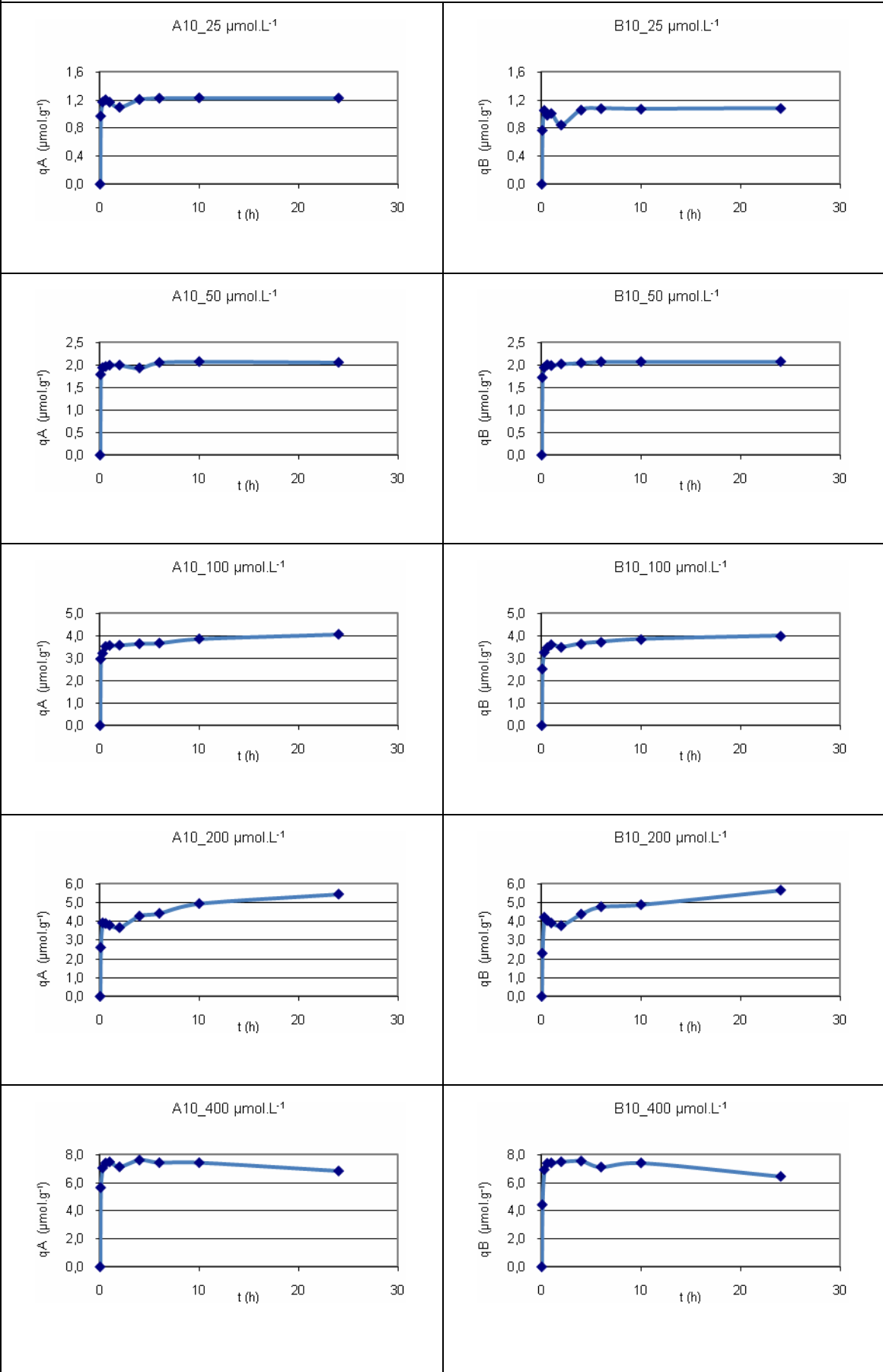
EXPERIMENTO 6 - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO OXIDADA (+300 mV)



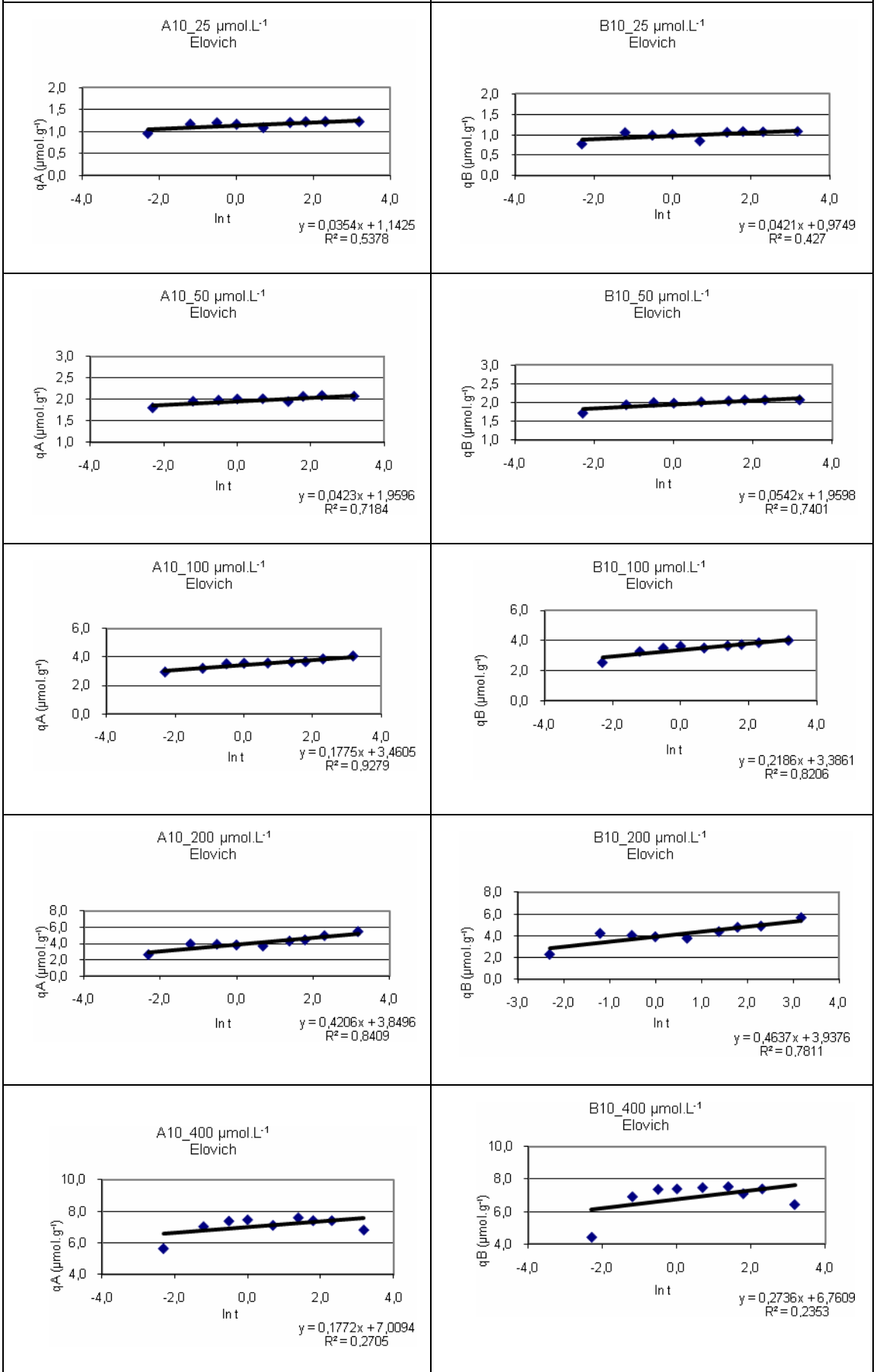
CINÉTICA - EXPERIMENTO 10 - TAPACURÁ (PE)

CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)



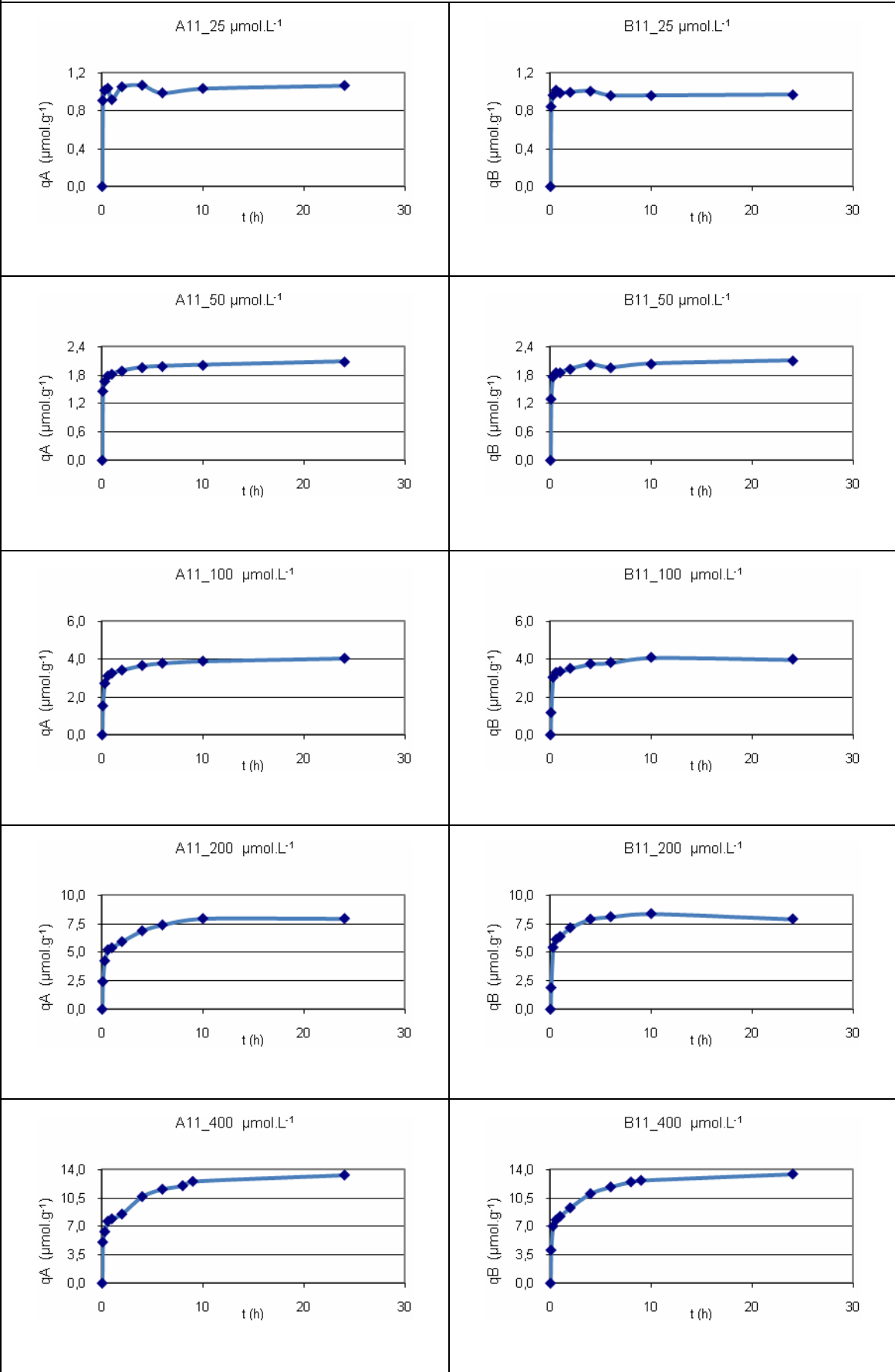
EXPERIMENTO 10 - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO REDUZIDA (-200 mV)



CINÉTICA - EXPERIMENTO 11 - TAPACURÁ (PE)

CONDIÇÃO OXIDADA (+200 mV)



EXPERIMENTO 11 - AJUSTE ELOVICH

CONDIÇÃO OXIDADA (+200 mV)

