



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

SAMARA OLIVEIRA TELES

**A ESPECIAÇÃO DO FERRO E SUA RELAÇÃO COM A MOBILIZAÇÃO
GEOQUÍMICA DO FÓSFORO NO RESERVATÓRIO CASTANHÃO**

FORTALEZA

2016

SAMARA OLIVEIRA TELES

A ESPECIAÇÃO DO FERRO E SUA RELAÇÃO COM A MOBILIZAÇÃO GEOQUÍMICA
DO FÓSFORO NO RESERVATÓRIO CASTANHÃO

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Profa. Dr. Rozane Valente Marins.
Coorientadora: Msc. Isabel Cristina da Silva Araújo

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

T272e Teles, Samara.
A especiação do ferro e sua relação com a mobilização geoquímica do fósforo no reservatório Castanhão. / Samara Teles. – 2016.
60 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.

Coorientação: Profa. Ma. Isabel Cristina da Silva Araújo.

1. especiação química. 2. água superficial. 3. água intersticial. 4. sedimento. 5. açude semiárido. I. Título.

CDD 551.46

A Deus.

Aos meus pais, Tereza e Paulo.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Ceará e ao Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR), que me forneceram a estrutura necessária para a conclusão dos meus estudos de nível superior.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e ao Laboratório de biogeoquímica costeira (LBC), pela oportunidade conferida pelos dois anos de bolsa de iniciação científica pelos projetos: “Determinação de ferro e seu fracionamento geoquímico em águas naturais e marinhas do semiárido” e “A importância da especiação do Ferro na mobilização do fósforo em águas superficiais e sedimentos”.

A Profa. Dra. Rozane Valente Marins, pela excelente orientação e por ter acreditado no meu potencial. A Msc. Isabel Cristina da Silva Araújo por sempre ter sido uma coorientadora atenciosa e sempre disposta a ensinar.

Aos professores e doutores participantes da banca examinadora, Danielle Sequeira Garcez e Janaína Andrade dos Santos, pelo tempo e pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas laboratório que colaboraram para o sucesso do projeto, auxiliando nas campanhas de coleta e nos afazeres diários dentro do LBC.

Agradeço também aos demais colegas de laboratório e da faculdade que, apesar de não participarem diretamente no desenvolvimento do projeto, foram indispensáveis pelo apoio e amizades sinceras.

Por último, mas não menos importante, agradeço a minha família e amigos de infância que sempre estiveram do meu lado, dando apoio até mesmo momentos mais difíceis.

RESUMO

Nos últimos anos o Açude Castanhão vem perdendo volume devido a um período de estiagem prolongado que incrementou a eutrofização acentuada do reservatório, que potencialmente altera a oxigenação tanto do ambiente aquático quanto sedimentar. Este trabalho, realizado no Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará, teve como objetivo principal determinar a especiação do ferro dissolvido em águas superficiais e intersticiais a fim de avaliar sua importância na mobilidade geoquímica do fósforo em águas naturais e sedimentos do Açude. Em agosto de 2015, as concentrações médias nas águas superficiais de Fe^{+3} foi de $5\mu\text{g/L} \pm 1,68$, as de Fe^{+2} de $10,1\mu\text{g/L} \pm 3,9$, as de fósforo total (FT) de $115,58\mu\text{g/L} \pm 6,8$, e as de fósforo reativo dissolvido (FRD) de $11,51\mu\text{g/L} \pm 4,71$. Em fevereiro de 2016, as concentrações médias nas águas superficiais de Fe^{+3} não foram detectadas, as de Fe^{+2} $38,94\mu\text{g/L} \pm 8,18$, as de FT de $96,33\mu\text{g/L} \pm 29,24$ e os FRD de $15,3\mu\text{g/L} \pm 3,44$. Nas águas de fundo foram registradas concentrações de 0 e $14,2\mu\text{g/L}$ de Fe^{+3} , 72 e $545,2\mu\text{g/L}$ de Fe^{+2} , 141 e $147,4\mu\text{g/L}$ de FT. Em abril de 2016, em um único ponto, foi registrado nas águas superficiais as concentrações de $13,8\mu\text{g/L}$ de Fe^{+3} , $9,3\mu\text{g/L}$ de Fe^{+2} , $150\mu\text{g/L}$ FT, $16,2\mu\text{g/L}$ de FRD e nas águas intersticiais foram encontradas concentrações de $1296,5\mu\text{g/L}$ de Fe^{+2} , não foi detectado Fe^{+3} e $218\mu\text{g/L}$ de FRD. As concentrações médias nos sedimentos foram $20,54\text{mg/g} \pm 9,75$ de ferro total e $0,11\text{mgP/g} \pm 0,03$ fósforo total em agosto de 2015 e de $25,06\text{mg/g} \pm 8,49$ de ferro total e $0,01\text{mgP/g} \pm 0,01$ de fósforo total em fevereiro de 2016. Os resultados mostraram que a hidroquímica do açude Castanhão favorece a ocorrência das espécies Fe^{+2} , que influencia a mobilização do fósforo da matriz sedimentar, agravando o quadro de eutrofização do reservatório que apresentou condições de hipereutrofia. Análises estatísticas demonstraram que a maior ocorrência Fe^{+2} , em fevereiro de 2016, favoreceu a ocorrência da forma de fósforo mais biodisponível, de modo que as concentrações FRD foram responsáveis pelo aumento da produtividade primária sem que fosse registrado depleções nas concentrações de FRD como foi verificado, em agosto de 2015. Os processos responsáveis pela redução do ferro na coluna d'água precisam ser melhor avaliados. Porém em uma das ocasiões avaliadas a especiação do Fe^{3+} mostrou ser dependente do pH, e não dos teores de oxigênio dissolvido.

Palavras-chave: especiação química; água superficial, água intersticial, sedimento, açude semiárido.

ABSTRACT

In recent years, the Castanhão reservoir has lost volume due to a prolonged drought, which increased the severe eutrophication of the reservoir, which potentially changes the oxygenation from both the aquatic environment and the sediment. This work, carried out in the Coastal Biogeochemistry Laboratory of the Institute of Marine Sciences of Federal University of Ceará, aimed to determine the speciation of dissolved iron in surface and pore waters to evaluate their importance in the geochemical mobility of the phosphorus in natural water and sediments of the reservoir. In August of 2015, the average concentrations of Fe^{+3} in surface water were $5\mu\text{g/L} \pm 1,68$, Fe^{+2} from $10,1\mu\text{g/L} \pm 3,9$, total phosphorus (TF) was $115,58\mu\text{g/L} \pm 6,8$, and reactive dissolved phosphorus (RDF) from $11,51\mu\text{g/L} \pm 4,71$. In February of 2016, average concentrations of Fe^{+3} in surface water weren't detected, Fe^{+2} from $38,94\mu\text{g/L} \pm 8,18$, TF from $96,33\mu\text{g/L} \pm 29,24$ and RDF from $15,3\mu\text{g/L} \pm 3,44$. In deep waters, were recorded concentrations from 0 to $14,2\mu\text{g/L}$ of Fe^{+3} , 72 to $545,2\mu\text{g/L}$ of Fe^{+2} , 141 to $147,4\mu\text{g/L}$ of TF. In April of 2016, at a single point, were recorded on surface water, concentrations of $13,8\mu\text{g/L}$ of Fe^{+3} , $9,3\mu\text{g/L}$ of Fe^{+2} , $150\mu\text{g/L}$ of total phosphorus TF, $16,2\mu\text{g/L}$ of RDF and on pore waters were recorded concentrations of $1296,5\mu\text{g/L}$ of Fe^{+2} , weren't detected Fe^{+3} and $218\mu\text{g/L}$ of reactive dissolved phosphorus. The concentrations of sediments varied from 10 to $36,62\text{mg/g}$, total iron from 0,16 to $0,07\text{mgP/g}$ of total phosphorus in August 2015 and varied from 13,2 to $37,8\text{mg/g}$ of total iron and 0,19 to 0,23 in February 2016. The results showed that the hydro chemical of Castanhão Reservoir favors the occurrence of the species Fe^{+2} , which influences the mobilization of the pellet matrix of phosphorus, aggravating the reservoir eutrophication chart which showed hypereutrophic conditions. Statistical analysis showed that the most frequent Fe^{+2} , in February 2016, favored the occurrence of more bioavailable phosphorus form, so that the FRD concentrations were responsible for increased of primary productivity without being registered depletions in FRD concentrations as was checked, in August 2015. The processes responsible for the reduction of iron in the water column need a better evaluation. However, on one of the occasions evaluated, the speciation of Fe^{+3} was found to be pH dependent, and not in levels of dissolved oxygen.

Keywords: chemical speciation; surface water, pore water, sediment, reservoir, semiarid region.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Ciclo do processo de retroalimentação da eutrofização pela liberação de fósforo para coluna d'água	15
Figura 2	– Variação do volume do reservatório Castanhão de 2004 a 2016	26
Figura 3	– Localização do reservatório Castanhão e pontos de coleta	27
Figura 4	– Amostrador e coleta de amostras de água intersticial	29
Figura 5	– Formação do complexo magenta entre Fe^{+2} e a ferrozina e a ausência da formação de complexos nas amostras Fe^{+3}	32
Figura 6	– Concentrações de Oxigênio Dissolvido, Temperatura e pH nas águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015	37
Figura 7	– Concentrações de pH em fevereiro de 2016 nas águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016	38
Figura 8	– Concentrações de Clorofila a nas águas superficiais do reservatório Castanhão nos dois períodos amostrais (2015, 2016).	39
Figura 9	– Distribuição espacial das concentrações das espécies de ferro dissolvido em águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015	40
Figura 10	– Distribuição espacial das concentrações das espécies de Fe^{2+} dissolvido em águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016	41
Figura 11	Concentrações fósforo em águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015	42
Figura 12	Concentrações fósforo em águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016	43
Figura 13	Formação de gás no interior do saco com sedimentos no ponto da aquicultura (P3)	45
Figura 14	Concentração de ferro total em sedimentos do reservatório Castanhão, em agosto de 2015 e fevereiro de 2016	46
Figura 15	Concentração de fósforo total nos sedimentos do reservatório Castanhão, em agosto de 2015 e fevereiro de 2016	46

Figura 16 Linha tendência entre parâmetros com baixo número amostral analisados
nas águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentração de ferro total dissolvido na água doce em diferentes regiões	19
Tabela 2	– Concentração de frações de fósforo dissolvido na água doce em diferentes regiões	22
Tabela 3	– Pontos amostrais e suas respectivas descrições e coordenadas geográficas.	27
Tabela 4	– Porcentagem de fósforo reativo dissolvido em relação ao fósforo total	43
Tabela 5	– Estado de trofia do reservatório Castanhão em agosto de 2015 e fevereiro de 2016	44
Tabela 6	– Matriz de correlação para parâmetros das águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015	47
Tabela 7	– Matriz de correlação para parâmetros das águas superficiais reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016	48
Tabela 8	– Comparação dos resultados obtidos para a região próxima à península do Curupati em abril de 2016 e fevereiro de 2016 com os publicados por Molisani, (2015) para região próxima da península do Curupati	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	HIPÓTESE	17
3	OBJETIVO	18
3.1	Objetivo geral	18
3.2	Objetivos específicos	18
4	REFERENCIAL TEÓRICO	19
4.1	Especiação do ferro	19
4.2	Geoquímica do fósforo e sua relação com o ferro	21
4.3	Eutrofização artificial	23
5	METODOLOGIA	25
5.1	Área de Estudo	25
5.2	Coleta, estocagem e tratamento de amostras de águas superficiais, de fundo e intersticiais	26
5.3	Coleta, estocagem e tratamento de amostras de sedimentos	30
5.4	Aquisições de dados dos parâmetros físico-químicos	30
5.5	Metodologias analíticas de laboratório	31
5.5.1	<i>Determinação analítica dos teores de Clorofila a para água doce</i>	31
5.5.2	<i>Determinação analítica das espécies química do ferro</i>	32
5.5.3	<i>Determinação analítica das frações de fósforo</i>	34
5.5.4	<i>Cálculo do índice do estado trófico</i>	35
5.5.5	<i>Determinação analítica de ferro total em sedimentos</i>	35
5.6	Análise estatística dos resultados de ferro e fósforo	36
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1	Resultados do Oxigênio dissolvido, pH e Clorofila a nas águas superficiais do reservatório Castanhão.	37
6.2	Resultados do ferro e fósforo nas águas superficiais e nível de trofia do reservatório Castanhão	39
6.3	Resultados do ferro e fósforo em águas de fundo do reservatório Castanhão.	44
6.4	Resultados do ferro total e fósforo total nos sedimentos do reservatório Castanhão	45

6.5	Análises de correlação para os parâmetros coletados no reservatório Castanhão	47
6.6	Campanha de abril de 2015 para coleta e análise e amostra de águas intersticiais para os parâmetros espécies de ferro e fósforo.	51
7	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54
	APÊNDICE A - CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS NAS ÁGUAS SUPERFÍCIAIS E SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO CASTANHÃO EM AGOSTO DE 2015	59
	APÊNDICE B - CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS NAS ÁGUAS SUPERFÍCIAIS, ÁGUAS DE FUNDO E SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO CASTANHÃO EM FEVEREIRO DE 2016	60

1 INTRODUÇÃO

O ferro é um dos elementos mais abundantes em ambientes terrestres, entretanto suas concentrações se apresentam inferiores em ambientes aquáticos devido à baixa mobilidade do metal (HEM, 1985; GONZÁLEZ *et al.*, 2010). O equilíbrio entre ferro dissolvido e particulado na coluna d'água é controlado principalmente por mudanças no pH e no estado de oxidação do ferro (MULHOLLAND, 2013).

Dentre as duas espécies de ferro presentes na hidrosfera, o íon ferroso é o mais solúvel, entretanto suas concentrações são limitadas pelo grau de oxigenação da água, e a reação de oxidação do Fe^{+2} é descrita como muito rápida na presença do O_2 . Ao ser oxidado, o Fe^{+2} é convertido em Fe^{+3} , e parte desta espécie química permanece dissolvida, principalmente na forma de complexos orgânicos e, a outra parte pode se precipitar na forma de óxidos-hidróxidos de ferro, em pH próximo a neutralidade, e se acumular no sedimento (DAVISON & SEED, 1982; LAGLER *et al.*, 2011; BATISTA *et al.*, 2010).

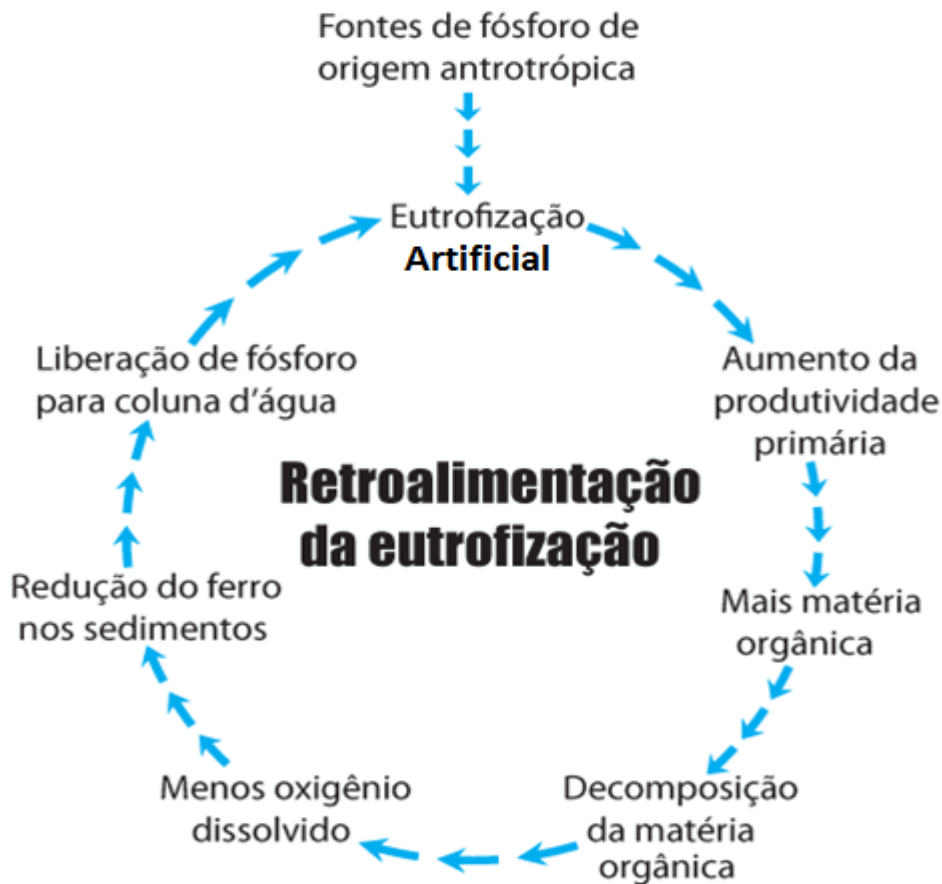
O ciclo biogeoquímico do ferro está diretamente ligado ao ciclo biogeoquímico do fósforo que é um dos principais nutrientes limitantes para produtividade primária (ESTEVES, 2011). A explicação desse fenômeno se dá através da adsorção do fósforo pelas partículas de hidróxido férrico que ao se ligarem floculam e acabam sedimentando no fundo do ambiente aquático. Entretanto, o processo inverso onde o fósforo é remobilizado e devolvido para a coluna d'água também é possível de ocorrer quando Fe^{+3} precipitado passa por um processo de redução a Fe^{+2} (ESTEVES, 2011).

O processo de redução do Fe^{+3} pode ser gerado por atividade microbiana e/ou por uma mudança do estado de oxidação do ambiente e, em águas superficiais e/ou pela influência da luz (LAGLER *et al.*, 2011; OTERO *et al.*, 2014).

O estado de oxidação do ambiente aquático pode ser alterado pelo processo de eutrofização, que ocorre principalmente em ambientes com pouca renovação de água e grande carga de nutrientes que podem ser de origem natural ou antrópica, e tem como uma das suas principais consequências a depleção das concentrações de O_2 dissolvido. Assim, é favorecida a reação de redução do sedimento e a liberação de íons como Fe^{+2} e fósforo do sedimento para a água intersticial, intensificando o processo de eutrofização (ESTEVES, 2011) (Figura 1).

Dentre as causas da eutrofização antrópica podem ser citados o descarte indevido de efluentes domésticos e industriais não tratados das cidades, a aquicultura e o excesso de uso de fertilizantes na agricultura (BORGES *et al.*, 2010; LE *et al.*, 2010).

Figura 1: Ciclo do processo de retroalimentação da eutrofização pela liberação de fósforo para coluna d'água.



Fonte: Elaborado pelo autor

Do ponto de vista socioecológico e ambiental, o processo de eutrofização é danoso porque promove mudanças como a perda de diversidade de espécies, alterações na composição de espécies, alterações na qualidade da água, causa morte de organismos aeróbios como peixes devido à falta de oxigênio, favorece a ocorrência de gases mal cheirosos derivados da decomposição de organismos mortos, causa a proliferação de macrofitas que podem atrapalhar a navegação. (BORGES *et al.*, 2010; LE *et al.*, 2010; Diário do Nordeste, 2015)

Em junho de 2015, ocorreu no reservatório Castanhão um evento de mortalidade de peixes cultivados em tanques-redes, que impactou diretamente várias famílias que sobrevivem da criação de tilápia (*Oreochromis niloticus* L.), além de comprometer a qualidade da água do açude. O órgão responsável pela gestão hídrica associou o evento à uma rápida depleção de O₂ dissolvido na coluna d'água (G1, 2015; Povo, 2015, COGERH, 2015).

Portanto, faz-se necessário investigar a importância da especiação química do ferro para a

mobilização geoquímica do fósforo no reservatório Castanhão em período de seca continuado, entre os anos de 2015 e 2016, contribuirá para a compreensão do avanço significativo do estado de trofia das águas do reservatório, observado em pesquisas realizadas pela Universidade Federal do Ceará na região (Silva, 2015; Santos, *in prep.*; Araújo, *in prep.*).

2 HIPÓTESE

A ocorrência de anoxia em águas superficiais do reservatório Castanhão potencialmente altera a especiação química do ferro e conseqüentemente promove a não retenção de cargas de fósforo emitidas para, ou dentro, do reservatório por atividades antrópicas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Determinar e correlacionar as concentrações das espécies químicas de ferro e fósforo dissolvidos em águas superficiais e intersticiais, bem como as concentrações de ferro e fósforo total no sedimento do Açude Castanhão, a fim de determinar a influência da especiação química do ferro para o ciclo biogeoquímico do fósforo.

3.2 Objetivos específicos:

- a) Relacionar as concentrações das espécies de ferro na água superficial com parâmetros físico-químicos, como pH, temperatura e oxigênio dissolvido para determinar o controle da especiação química do ferro por estas variáveis hidroquímicas;
- b) Determinar os teores de Clorofila *a* e correlacioná-los aos teores das espécies químicas de ferro e fósforo reativo para avaliar a influência destes nutrientes sobre a produtividade primária;
- c) Determinar estado trófico do açude Castanhão a partir da concentração de Clorofila *a* e fósforo total.
- d) Analisar os teores das espécies químicas do ferro e de fósforo reativo em amostras de água intersticial e de fundo para determinar o controle da especiação química do ferro sobre a capacidade de retenção de fósforo em sedimentos.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

Estudos sobre limnologia são uma importante área do conhecimento da oceanografia, devido a grande contribuição de nutrientes, sedimentos e íons que são transportados do continente para o oceano por meio dos rios (CASTELLO & KRUG, 2015).

Rios de regiões semiáridas como o rio Jaguaribe (Ceará) passam por um intenso processo de barramentos com a finalidade de suprir a demanda de água das comunidades adjacentes ao rio. A transformação parcial de um ambiente lótico para lântico altera o tempo de residência das águas favorecendo mudanças das propriedades físicos-químicas das águas e, tende a incrementar o nível de trofia na região represada e na região jusante da represa (MARINS *et.al.*, 2003; ESTEVES, 2011).

No estuário do rio Jaguaribe os barramentos causam a normalização do fluxo de água do rio que promove a importação das águas do oceano estuário acima causando salinização das águas, a mudança do equilíbrio dinâmico dos sedimentos na interface estuarina, que promove a erosão das praias arenosas no litoral do Ceará (MARINS *et.al.*, 2003; DIAS, MARINS E MAIA, 2009).

4.1 Especificação do ferro

O ferro presente em ambientes aquáticos continentais tem origem no intemperismo das rochas magmáticas. A variabilidade dos teores de ferro total dissolvido em alguns rios do mundo é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração de ferro total dissolvido na água doce em diferentes regiões.

	Concentração	Referência
Rio Solimões (AM)	8 a 12 µg/L	MULHOLLAND, (2013)
Rio Negro (AM)	136 a 154 µg/L	MULHOLLAND, (2013)
Média rios norte americanos	10 µg/L	HEM, (1985)

Fonte: Elaborado pelo autor

O ferro está presente na natureza em dois estados de oxidação: íons férricos (Fe^{+3}) e ferrosos (Fe^{+2}). A forma oxidada, Fe^{+3} , é descrita na literatura como a fração mais termodinamicamente estável em ambientes aquáticos oxigenados e pode permanecer dissolvido na coluna d'água sob a forma de complexos orgânicos, ou se precipitar na forma de óxidos e

hidróxidos insolúveis que se acumulam no sedimento. Enquanto que a forma reduzida, Fe^{+2} , é a espécie mais solúvel, entretanto, suas concentrações são fortemente limitadas pela presença de oxigênio na água, pois o gás reage rapidamente com íon ferroso produzindo a forma férrica (DAVISON & SEED, 1982; LAGLERA *et al.*, 2011; BATISTA *et al.*, 2010).

O processo inverso onde o Fe^{+3} é reduzido a Fe^{+2} pode ocorrer em ambientes com hipóxia como por exemplo em manguezais e ambientes eutrofizados (ESTEVES, 2011; OTERO *et al.*, 2014). Assim, o grau de oxigenação das águas é de grande importância para o controle do estado de oxidação das espécies químicas do ferro. Entretanto, outros mecanismos também controlam a especiação do ferro, como o pH, a presença da matéria orgânica e a atividade microbiana.

O pH desempenha um papel importantíssimo e atua retardando ou acelerando as reações redox que regem o ciclo biogeoquímico das espécies do ferro. É relatado que quanto mais baixo é o pH da solução menor é a taxa de oxidação do ferro (HEM, 1985; MULHOLLAND, 2013).

A oxidação da matéria orgânica, seja ela oriunda de um processo químico ou biológico, é outro fator importante que pode influenciar no estado de oxidação do ferro. Durante o processo químico da oxidação da matéria orgânica, o Fe^{+3} contido nos sedimentos na forma de óxidos e hidróxidos são reduzidos liberando Fe^{+2} solúvel para coluna d'água (BOSTRÖM *et al.*, 1988; MULHOLLAND, 2013).

A atividade microbiana também desempenha papel fundamental nos mecanismos que regem a especiação do ferro nos sedimentos aquáticos. A oxidação da matéria orgânica pode ser de origem biológica e ocorre quando bactérias anaeróbias oxidam a matéria orgânica, através de fermentação, com a transferência de elétrons ao Fe^{+3} do sedimento, consequentemente levando as espécies férricas a Fe^{+2} , sem que ocorra assimilação do ferro pelas bactérias (HEM, 1985; MULHOLLAND, 2013). Outro grupo importante são as bactérias anaeróbias sulfato redutoras, predominantes em ambientes estuarinos, que o usam SO_2 como receptor final de elétrons no lugar do O_2 , na respiração anaeróbia, e liberam gás sulfídrico H_2S . O gás liberado reage com o ferro e precipita sulfeto ferroso, como por exemplo, a pirita (OTERO *et al.*, 2014).

Apesar do íon ferroso geralmente se formar em ambientes anaeróbios, a literatura descreve a ocorrência de espécies ferrosas estáveis em ambientes oxigenados por meio das chamadas reações fotoquímicas onde a luz solar atua na redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} na superfície das águas (LAGLERA *et al.*, 2011; HOPWOOD *et al.*, 2014).

A formação de complexos orgânicos ferrosos, mais resistentes à oxidação, permite a prevalência da forma complexada à frente dos íons ferrosos livres (HEM, 1985; HOPWOOD *et*

al.,2014). Entretanto, neste estudo a partição aquosa foi realizada somente entre a forma particulada e dissolvida e, a especiação química do ferro realizada na fração dissolvida do elemento químico.

No Brasil a concentração máxima permitida pela legislação está contida na resolução CONAMA nº 357 de março de 2005, para águas dulcícolas Classe 2, estabelece a concentração 300 µg/L como a concentração máxima permitida de ferro dissolvido em água doce classe 2.

4.2 Geoquímica do fósforo e sua relação com o ferro

O fósforo é um dos principais nutrientes presentes na hidrosfera, pois participa de importantes processos metabólicos em seres vivos. A importância do fósforo nesses ambientes é verificada através da atuação do fósforo como o principal nutriente limitante para produtividade primária em ambientes aquáticos continentais (ESTEVES, 2011; STERNER, 2008).

No ambiente aquático, o fósforo se apresenta sob a forma de fosfato que pode ser classificado como: fosfato insolúvel, fosfato orgânico dissolvido, fosfato reativo, fosfato total dissolvido e fosfato total. Do ponto de vista da importância biológica do fósforo, em ambientes aquáticos, a fração fosfato reativo se destaca porque é a fração mais bio-disponível para os seres vivos (ESTEVES, 2011).

O fósforo pode ter origem natural vindo do intemperismo de rochas e da decomposição de seres vivos, ou de origem antrópica como por exemplo: o descarte indevido de efluentes domésticos e industriais, da aquicultura e do uso excessivo de fertilizantes na agricultura que quando não absorvidos pelas plantas são carregados para as bacias de drenagem vizinhas às áreas agriculturadas (BORGES *et al.*, 2010; LE *et al.*, 2010). A aquicultura pode contribuir com cargas de fósforo de 15 a 35 ton.ano⁻¹ (PAULA FILHO, MARINS & LACERDA, 2015).

O ciclo biogeoquímico do fósforo está conectado ao do ferro. O Fe⁺³ sobre a forma de óxidos e hidróxidos é capaz de co-precipitar o fósforo presente na coluna d'água diminuindo sua disponibilidade para o plâncton ao passo que suas concentrações aumentam nos sedimentos. Os óxidos e hidróxidos de Fe⁺³ possuem cargas dependentes de pH, ou seja, caráter anfótero, significa que pode ser gerado cargas negativa e positivas, em sua maioria possuem cargas positivas que atraem e retém outros ânions. O fósforo nos sedimentos permanece indisponível para produtividade primária, mas pode ser remobilizado quando o Fe⁺³ presentes nos sedimentos passa pelo processo de redução a Fe⁺² (BOSTRÖM *et al.*, 1988; BRADY, 1993; ESTEVES, 2011; COSMIDIS *et al.*, 2014).

Sendo assim a disponibilidade fósforo está indiretamente interligada às variáveis citadas anteriormente que controlam a especiação do ferro e, ao mesmo tempo, influenciam indiretamente na produtividade primária (BOSTRÖM *et al.*, 1988; ESTEVES, 2011; COSMIDIS *et al.*, 2014).

Concentrações médias de fósforo em águas superficiais são apresentadas na tabela 2

Tabela 2: Concentração de frações de fósforo dissolvido na água doce em diferentes regiões.

	Concentração	Referência
Fósforo dissolvido total médio em rios norte-americanos não impactados	25 µg/L	HEM, (1985)
Fósforo dissolvido total médio em rios norte-americanos impactados	Até 10x mais que rios naturais	HEM, (1985)
Fósforo total (média dos reservatórios em São)	40 a 90 µg/L	LAMPARELLI, (2004)
Ortofosfatodissolvido (média dos reservatórios em São Paulo)	4 a 63 µg/L	LAMPARELLI, (2004)
Fósforo total na água superficial do Castanhão (2006-2007)	33 µg/L	MOLISANI et al (2013)
Fósforo total na água de fundo do Castanhão (2006-2007)	57 µg/L	MOLISANI et al (2013)
Fósforo total no Castanhão (maio de 2014)	31,2 µg/L	SANTOS, <i>in prep</i>
Fósforo reativo dissolvido no Castanhão (maio de 2014)	8 µg/L	SANTOS, <i>in prep</i>

Fonte: Elaborado pelo autor

No Brasil a concentração máxima permitida pela legislação está contida na resolução

CONAMA n° 357 de março de 2005 para água doce Classe 2 estabelece a concentração 30µg/L concentração máxima permitida de fósforo total em águas pela legislação brasileira.

4.3 Eutrofização artificial

Segundo Esteves (2011) a eutrofização pode ser definida como um aumento nas concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo), e conseqüentemente o aumento da produtividade primária em ecossistemas aquáticos. É importante ressaltar que a eutrofização pode ser um fenômeno natural e que na natureza ela ocorre de forma lenta e contínua, o que caracteriza o próprio envelhecimento de um ambiente lacustre.

Entretanto, quando a eutrofização decorre da interferência humana é chamada de eutrofização artificial. Esse processo ao contrário do natural, ocorre rapidamente e é danoso ao meio ambiente uma vez que compromete a qualidade de água, prejudica o meio ambiente e pode causar impactos sociais e econômicos (ESTEVES, 2011; BORGES *et al.*, 2010; LE *et al.*, 2010).

Esses eventos iniciam-se com aumento das concentrações de nutrientes, principalmente a do fósforo que culmina no aumento rápido e intenso da biomassa fitoplanctônica e de macrofitas. Tal aumento é responsável pela mudança da coloração da água (torna-se amarelo-esverdeada) e pode levar à diminuição da penetração de luz nas camadas inferiores da coluna d'água e, ao acúmulo de detritos orgânicos nos sedimentos. A mineralização desta matéria orgânica acumulada demanda grandes quantidades de oxigênio que podem gerar a redução das concentrações de O₂, inicialmente nos sedimentos e posteriormente da coluna d'água, à medida que ocorre a evolução do processo de eutrofização (ESTEVES, 2011).

O ambiente anaeróbico é capaz de intensificar a eutrofização à medida que os organismos morrem com a falta de oxigênio assim fornecendo mais matéria orgânica o que agrava o quadro de anaerobiose e promove a mudança do estado de oxidação do ambiente para redutor que resulta na liberação de íons aprisionados nos sedimentos para coluna d'água como o fósforo (BOSTRÖM *et al.*, 1988; ESTEVES, 2011; COSMIDIS *et al.*, 2014). Neste estudo, não foram mensuradas as concentrações de carbono orgânico dissolvido e particulado.

Ambientes do tipo reservatório são suscetíveis a eventos de eutrofização quando são submersas áreas florestadas ou agrícolas, e esses ambientes são particularmente mais propensos a eventos de eutrofização quando estão localizados em regiões de semiárido, onde são destinados a múltiplos usos e experimentam longos períodos de estiagem que favorecem a concentração de nutrientes que alimentam a eutrofização (ESTEVES, 2011; SANTOS, *in prep*).

A comunidade fitoplanctônica responde rapidamente às mudanças do ambiente causadas pela eutrofização artificial que ocasiona no aumento da biomassa, mudanças na estrutura da comunidade e na diversidade do fitoplâncton (MÜLLER, 2012). Ambientes eutrofizados são propícios para proliferação de cianobactérias que possuem uma série de adaptações evolutivas que conferem vantagens perante aos demais tipos de fitoplâncton em ambientes eutrofizados (REYNOLDS, 1984). Esse tipo de fitoplâncton pode ser potencialmente perigoso devido a capacidade de sintetizarem cianotoxinas (BOUVY *et al.*, 2000). Florações de cianobactérias podem provocar a morte de animais aquáticos, intoxicação em seres humanos e em casos mais grave, a morte (MATTHIENSEN *et al.*, 1999).

5. METODOLOGIA

5.1 Área de Estudo

A área de estudo compreendeu amostragens no reservatório Castanhão, localizado na Bacia do Médio Jaguaribe. Segundo o DNOCS (2015) essa barragem foi inaugurada em 2003.

O Castanhão é o maior reservatório do estado do Ceará e segundo o DNOCS (2015) possui a capacidade de armazenamento máximo de 6,7 bilhões de metros cúbicos e cerca de 325 Km quadrados de área em sua cota máxima. As águas do reservatório são responsáveis por irrigar 40.000 hectares solos da agricultura, fornecer água para 12 municípios incluindo a capital do Ceará, Fortaleza, o que equivale a cerca de 3,8 milhões de pessoas beneficiadas, abrigar empreendimentos como a criação de tilápia (*Oreochromis niloticus* L.) em tanques redes e é responsável pela regularização da vazão e consequentemente pela perenização do Rio Jaguaribe, o maior rio do estado do Ceará.

A região é caracterizada por possuir clima tropical quente semiárido de acordo com a classificação climática de Köppen. O período de seca vai de agosto a novembro e o período mais chuvoso vai de fevereiro a abril. A média de pluviosidade anual é de 725,8 mm, a temperatura média anual é de 27,85° C e o bioma predominante é a Caatinga. Já do ponto de vista geológico existe a predominância de rochas do embasamento cristalino do complexo Jaguaretama (COGERH, 2011).

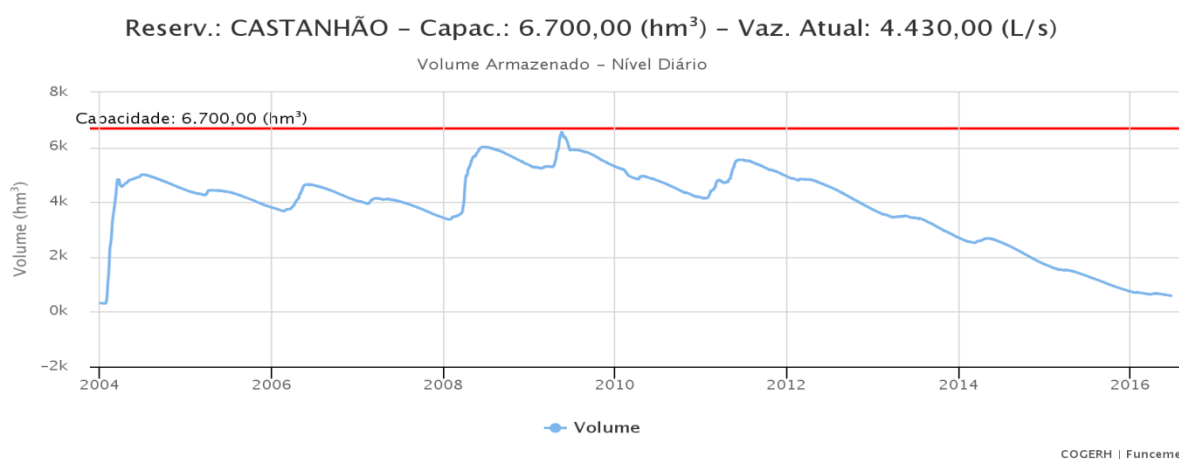
Segundo a FUNCEME (2016) a pluviosidade registrada para região nos últimos 5 anos se apresentou abaixo de 738,9 mm que é a média histórica anual. Em 2012, foi registrado a média anual de 299,6 mm; em 2013, registrou a média anual de 700 mm; em 2014, registrou a média anual de 557,6 mm; em 2015, registrou a média anual de 395,2 e a pluviosidade parcial registrada para 2016 foi 441,1 mm até junho. Portanto a região estudada vem passando pelo 5 ano consecutivo de estiagem.

Foram inicialmente programadas coletas no período de estiagem (agosto de 2015) e no período chuvoso (fevereiro de 2016). Entretanto, segundo a FUNCEME (2016) a média mensal das chuvas registradas para o mês de fevereiro de 2016 no reservatório foi de apenas 33,7mm, significativamente abaixo de 105mm que é equivalente da média histórica para o mês. Portanto, os resultados de 2016 não podem ser interpretados como se significativos de um período chuvoso, pois os dados representam condições de seca continuada. A evolução da perda de volume reservatório de 2014 a 2016 está expressa na Figura 2.

Estudos da região do reservatório Castanhão mostraram que longos períodos de

estiagem e conseqüentemente a redução do volume do reservatório está associada mudanças prejudiciais ao ambiente. SANTOS *et al.* (*in prep.*) verificou que a redução do nível do reservatório está relacionada ao aumento do nível trófico do reservatório de mesotrófico, em agosto de 2013, à eutrófico, em maio de 2014. Enquanto SILVA, (2015) observou um aumento da diversidade de cianobactérias potencialmente perigosas, em 2013, no período de maior estiagem de chuvas.

Figura 2: Variação do volume do reservatório Castanhão de 2004 a 2016.



Fonte: Portal hídrico do Ceará - <http://www.hidro.ce.gov.br/>

Segundo a COGERH, (2016), na primeira coleta, em 28/08/2015 a cota do açude Castanhão era de 84,21 m e o volume era 16,65%. Em 25/02/2015 a cota foi 78,98 m e volume total de 10%. A terceira coleta ocorreu em 12/04/2016 e o volume total manteve-se igual a 10%.

5.2 Coleta, estocagem e tratamento de amostras de águas superficiais, de fundo e intersticiais

As amostras de água superficial e sedimento foram coletadas em agosto de 2015 em 6 pontos do açude Castanhão (Figura 3) (Tabela 3).

Em relação às observações de campo, no que diz respeito aos pontos P2, P4 e P5 são pontos de coleta localizados próximos a Península do Curupati que compreende a região próxima ao perímetro irrigado e que está mais vulnerável a receber cargas provenientes da agricultura. O P3 foi caracterizado como o ponto o mais próximo ao da atividade da aquicultura e que potencialmente recebe diretamente os impactos dessa atividade. Por fim, o P6 que foi definido como o ponto de entrada para a área de maiores profundidades do lago do reservatório.

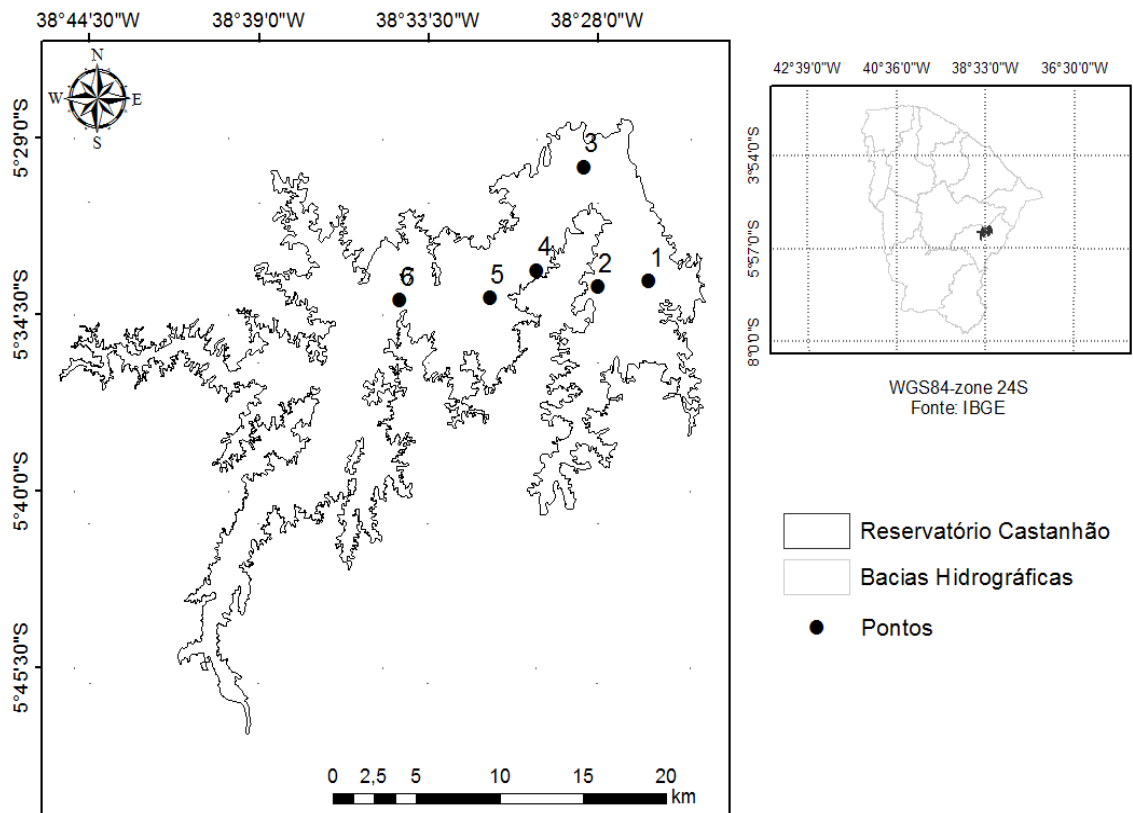
O P1 representa outro braço do reservatório, receptor de outras drenagens circunvizinhas ao reservatório.

Tabela 3: Pontos amostrais e suas respectivas descrições e coordenadas geográficas.

Pontos	Descrição	Coordenadas geográficas
P1	Área do lacustre	5°33'26.69''S e 38°26'20.98''O
P2	Próximo ao perímetro Irrigado	5°33'37.04''S e 38°28'0.59''O
P3	Próximo a piscicultura	5°29'53.76''S e 38°28'28.02''O
P4	Próximo ao perímetro Irrigado	5°33'6.18''S e 38°29'59.02''O
P5	Próximo a Península Curupati	5°33'58.81''S e 38°31'30.81''O
P6	Ponto de entrada	5°34'2.98''S e 38°34'25,44''O

Fonte: Elaborada pelos autores

Figura 3: Localização do reservatório Castanhão e pontos de coleta



Fonte: Elaborada pelo autor

O segundo campo realizado em 25/02/2015 contou apenas com os pontos P1, P3 e P4 devido à perda de volume de água do reservatório. Um terceiro campo foi realizado em abril de 2016 para coleta de amostras de água intersticial na região de P4.

As coletas de água superficial para análises da especiação do ferro, Clorofila *a*, fósforo total e fósforo reativo foram realizadas utilizando-se uma garrafa de Van Dorn. Em fevereiro de 2016, também, foram coletadas amostras de água de fundo com auxílio da garrafa de Niskin. Todas coletas foram em duplicata.

As amostras de água para análises de Clorofila *a* foram armazenadas em garrafas plásticas foscas de 2L, com intuito de impedir a incidência de luz e conseqüentemente alterar as concentrações originais da clorofila. Em seguida, em campo, as amostras foram filtradas com uso de filtro 45 mm, o volume foi anotado e os filtros foram guardados no interior de tubos falcon de 15ml enrolados em papel alumínio. Todo o procedimento ocorreu de acordo com a metodologia estabelecida pela ISO 10260.

As amostras de fósforo dissolvido foram obtidas da filtração para clorofila, armazenadas em garrafas de vidro âmbar 100 ml e mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório para a determinação final das frações. As amostras de água para análises de fósforo total foram imediatamente congeladas em garrafas de vidro 100 ml após a coleta.

As amostras de água para especiação de ferro foram armazenadas e necessitaram de cuidados especiais: O primeiro cuidado foi certificar que as garrafas de vidro âmbar, utilizadas para estocagem da amostra de água estavam completamente preenchidas para evitar a ação oxidante do ar aprisionado na garrafa, durante o período de armazenamento das amostras. Em seguida, ainda em campo, as amostras foram filtradas para remoção do material particulado e adicionada solução de ferrozina na proporção 10% por volume de amostra, para evitar a oxidação do Fe^{+2} . A amostra da tratada com ferrozina foi armazenada em garrafas âmbar até o momento da detecção analítica em laboratório.

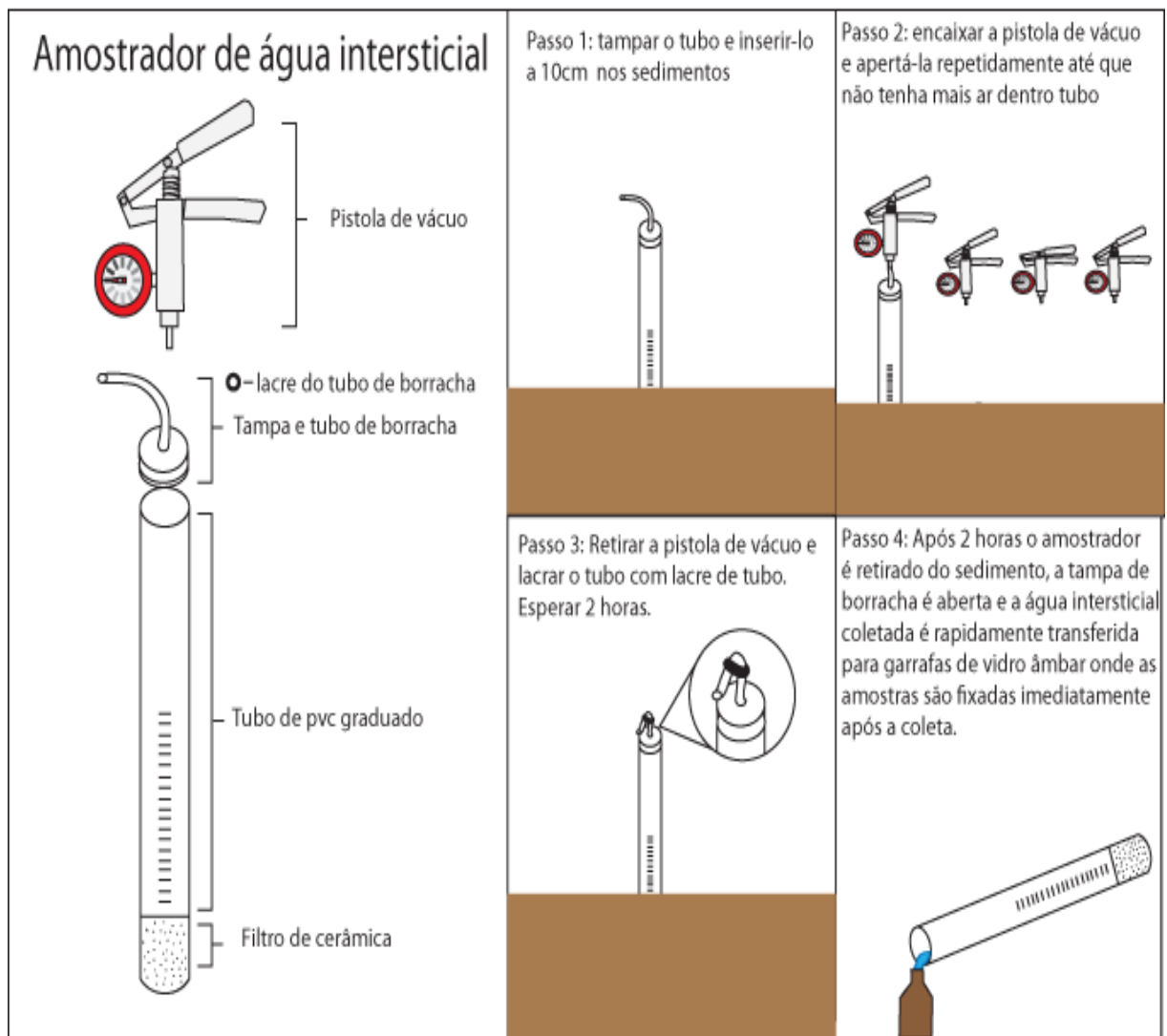
A ferrozina forma um complexo magenta com Fe^{+2} que impede que o íon ferroso seja oxidado (HOPWOOD *et al.*, 2014). As amostras fixadas com ferrozina não devem ser acidificadas ou expostas à luz, pois essas condições favorecem a redução do Fe^{+3} (HOPWOOD *et al.*, 2014), alterando os teores originais da amostra.

A confiabilidade da ferrozina para preservação das espécies Fe^{+3} e Fe^{+2} foram verificadas com amostras de FeCl_3 e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Os ensaios com FeCl_3 e ferrozina foram realizados no escuro e as amostras foram armazenadas em tubos falcon enrolados em papel alumínio para verificar a ação redutora da luz sobre a solução com ferrozina. Apesar do cuidado tomado, os ensaios mostraram que a solução só se manteve estável durante 3 dias em pH neutro,

portanto as amostras preservadas com ferrozina não foram armazenadas por períodos superiores a estes.

As amostras de água intersticiais foram coletadas por meio de amostradores específicos (Figura 4), que funcionam a vácuo, e foram inseridos nos sedimentos até a profundidade de 10 cm em triplicata. Os coletores permaneceram 2 horas no sedimento para que fosse possível coletar volume adequado para análises da especiação do ferro dissolvido e fósforo dissolvido. As preservações das amostras de águas intersticiais ocorrem iguais às das amostras em águas superficiais para os respectivos parâmetros analisados.

Figura 4: Amostrador para coleta de água intersticial



Fonte: Fonte: Elaborado pelo autor

Inicialmente o projeto pretendia determinar a especiação do ferro e as concentrações de fósforo dissolvido nas águas intersticiais do açude Castanhão em todas as campanhas. Entretanto, o

processo de obtenção de tais amostras se mostrou um grande desafio logístico devido a impossibilidade de se coletar amostras a vários metros de profundidade com amostradores a vácuo de apenas alguns centímetros, ou com a extração após coleta de sedimentos, uma vez que a deposição sedimentar tem se mostrado ainda não consolidada e de difícil obtenção em quantidades elevadas. Outro problema, nesta segunda opção, seria inerente ao longo período necessário para extração das amostras de água contidas nos interstícios dos sedimentos e a manutenção da especiação original do ferro nas águas intersticiais, com a logística de campo usualmente empregada para amostras de águas no reservatório Castanhão.

Com a perda de volume do reservatório surgiu a oportunidade de se coletar amostras de águas intersticiais em (P4) e por isso uma terceira campanha foi programada para abril de 2016, de forma que fossem coletadas amostras de água superficial e de águas intersticiais.

Realizar essa terceira campanha foi importante por que teve o caráter estratégico de treinamento na metodologia de campo para obtenção de amostras de águas intersticiais necessária para a readequação da metodologia já existente na logística de campo do grupo LBC, dessa forma possibilitando estudos futuros nessa área.

5.3 Coleta, armazenamento e preservação das amostras de sedimento

As amostras de sedimento do reservatório Castanhão foram coletadas por meio da utilização de uma draga, do tipo Van Veen, em seguida armazenadas em sacos plásticos lacrados e congelados.

Posteriormente, no Laboratório de Biogeoquímica Costeira, os sedimentos superficiais coletados no Castanhão foram descongelados e colocados para secar em estufa a 60°C. Após a completa secagem das amostras, o material foi macerado, homogeneizado e por fim armazenado em sacos plásticos identificados. As amostras foram peneiradas com uma peneira de malha 2 mm.

5.4 Aquisições de dados dos parâmetros físico-químicos

A aquisição de dados de oxigênio dissolvido e temperatura foram realizadas por meio de uma sonda multiparâmetros YSI portátil modelo 85 e os dados pH foram através de um pHmetro digital Metrohm modelo 826 com eletrodo combinado de Ag/AgCl.

Em fevereiro de 2016, não foi possível adquirir dados de OD pois nessa campanha a sonda YSI não funcionou corretamente. A faixa de alcance da sonda é de no mínimo 2 mg/L,

mas não foi feita nenhuma comparação para saber se este foi o motivo do erro das medidas.

5.5 Metodologias analíticas de laboratório

5.5.1 Determinação analítica dos teores de clorofila *a* para água doce

A análise de clorofila *a* seguiu as especificações do método ISO 10260 e foram realizadas em espectrofotômetro UV/Visível duplo feixe do modelo AJX-6100PC.

A análise em laboratório foi realizada na penumbra para evitar a descoloração dos pigmentos. A primeira etapa consistiu em adicionar 10ml de álcool etílico 90% em cada tudo e com auxílio de um bastão vidro empurrou-se o filtro para fundo e, em seguida deu-se leves batidas no tubo para auxiliar na extração. Os tubos ainda envoltos no papel alumínio foram colocados em um becker contendo água e foram levados a banho-maria sob uma temperatura de 70°C. Assim que a temperatura de 70°C era atingida, aguardava-se 5 minutos, e depois as amostras foram retiradas do banho. Após o resfriamento as amostras eram centrifugadas a 5000 rpm por 10 minutos.

O espectrofotômetro foi então programado para o modo múltiplo WL no comprimento de onda 750nm para correção da turbidez e 665nm para registrar a máxima absorção para clorofila *a*. Após a primeira leitura os valores foram anotados e 0,1ml de ácido clorídrico 1M foi adicionado na amostra contida na cubeta, foram aguardados 5 minutos para que ocorra a degradação do fito em seguida a segunda leitura e realizada.

A acidificação correta é verificada por meio da equação (1) onde a relação A/Aa deve ser igual a 1,7. Os teores de clorofila *a* foram então quantificados por meio da equação (2)

$$A/Aa = \frac{abs\ 665 - abs\ 750}{abs\ 665\ acid - abs\ 750\ acid} \quad (1)$$

$$Clo\ a = \frac{(A - Aa)}{Kc} \times \frac{R}{R - 1} \times \frac{10^3 Ve}{Vs \cdot d} \quad (2)$$

Onde:

Abs 665 = Absorção registrada para comprimento de onda 665

Abs 750 = Absorção registrada para comprimento de onda 750

$A = \text{abs } 665 - \text{abs } 750$

$Aa = \text{abs } 665 \text{ acid} - \text{abs } 750 \text{ acid}$ (absorção após a etapa de acidificação)

$V_e =$ O volume do extrato

$V_s =$ Volume em litros da amostra filtrada

$Kc = 82 \text{ l}/\mu\text{g}\cdot\text{cm}$ (Coeficiente de absorção para clorofila a)

$R = 1,7 (A/Aa)$

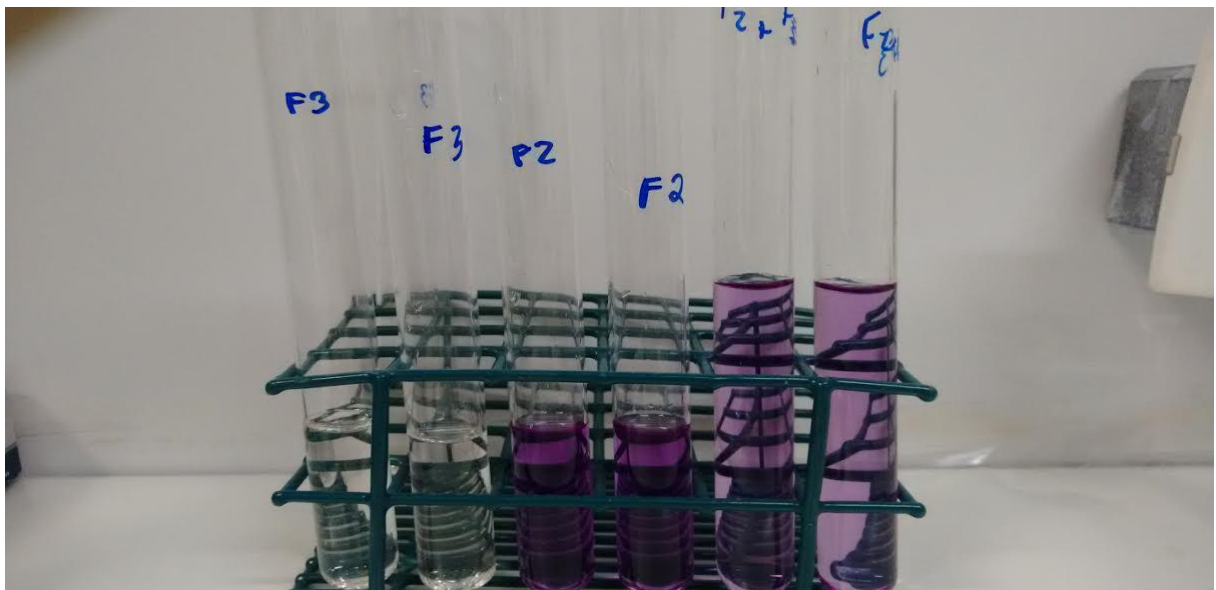
$d =$ Espessura da cubeta

$10^3 =$ Fator de dimensão para se ajustar a V_e

5.5.2 Determinação analítica das espécies química do ferro

A metodologia para determinação das espécies de ferro foi adaptada do trabalho realizado por Viollier et al, (2000) com o reagente ferrozina (hidrato de sal monossódico de ácido 3 - (2-piridil) -5,6-difenil-1,2,4-triazina-p, p'-ácido dissulfônico) que reage com o Fe^{2+} formando um complexo magenta estável (Figura 5), com absorvância máxima registrada no comprimento de onda 562nm, em pH entre 4 e 9. Posteriormente são adicionados um agente redutor e um tampão para determinação do ferro total na amostra.

Figura 5: Formação do complexo magenta entre Fe^{+2} e a ferrozina e a ausência da formação de complexos nas amostras Fe^{+3}



Fonte: Elaborado pelo autor

Em laboratório, duas curvas de calibração ($5\mu\text{g/L}$; $10\mu\text{g/L}$; $25\mu\text{g/L}$; $50\mu\text{g/L}$; $100\mu\text{g/L}$)

foram geradas a partir de um padrão 1000mg/L de FeCl₃ e de FeCl₂ mantida em atmosfera de nitrogênio. Os brancos da determinação analítica foram obtidos a partir de água deionizada ultrapura milli-q.

As amostras, padrões e brancos de análise sofreram as mesmas adições de reagentes.

As amostras foram lidas em um espectrofotômetro UV/Visível duplo feixe do modelo AJX-6100PC e os valores de absorvância (A1) foram anotados. Após adição da ferrozina, 3 ml das soluções lidas anteriormente foram pipetadas para novos tubos de ensaios. Em seguida 0,58ml de reagente B foram adicionados. A solução foi deixada reagindo por 10 minutos e na sequência 0,18ml do reagente C foram acrescentados. Os valores de absorvância (A2) foram mensurados. A formulação dos reagentes encontra-se abaixo e, as concentrações de Fe²⁺(CFe(II)) e Fe³⁺(CFe(III)) foram quantificadas através das equações (3) e (4):

$$C_{\text{Fe(II)}} = \frac{A1 \epsilon_{\text{Fe(II)}} \gamma \alpha - A2 \epsilon_{\text{Fe(III)}} \gamma}{\epsilon_{\text{Fe(II)}} \gamma \alpha (\epsilon_{\text{Fe(II)}} \gamma - \epsilon_{\text{Fe(III)}} \gamma)} \quad (3)$$

$$C_{\text{Fe(III)}} = \frac{A2 - A1 \alpha}{\alpha (\epsilon_{\text{Fe(II)}} \gamma - \epsilon_{\text{Fe(III)}} \gamma)} \quad (4)$$

Onde:

α = fator de diluição;

γ = espessura da cubeta = 1;

A1 = absorvância da primeira leitura;

A2 = absorvância da segunda leitura;

$\epsilon_{\text{Fe(II)}}$ = coeficiente de absorção molar do Fe(II);

$\epsilon_{\text{Fe(III)}}$ = coeficiente de absorção molar do Fe(III);

Os coeficientes de absorção molar foram calculados através da equação (5) onde $\epsilon_{\text{Fe(III)}}$ é calculado a partir da curva de calibração A1 e $\epsilon_{\text{Fe(II)}}$ através da curva de calibração A2:

$$A = \epsilon c \gamma \quad (5)$$

A concentrações de ferro total dissolvido foram obtidas por meio da somatória dos teores de Fe⁺² e Fe⁺³.

O limite detecção foi calculado por meio do desvio padrão da concentração de sete

brancos analíticos multiplicados por 3,14 (APHA, 1995). O limite de detecção para Fe^{+2} foi de $0,04 \mu\text{g/L}$ e o Limite de detecção de Fe^{+3} foi de $4,31 \mu\text{g/L}$.

Soluções utilizadas neste método:

- a) Ferrozina (A): 1,23g de ferrozina e 1,92g de acetato de amônio foram dissolvidos em 250ml de água deionizada ultrapura milli-q: A solução 0,01M de ferrozina e 0,1M de acetato de amônio. Deve ser armazenada em garrafa de vidro âmbar a temperatura ambiente e é estável por vários meses;
- b) Agente redutor (B): 48,64 g de cloridrato de hidroxilamina foi dissolvido em 500 ml de HCl 2M: A solução 1,4M de cloridrato de hidroxilamina, deve ser armazenada em garrafa de vidro âmbar a temperatura ambiente, e é estável por vários meses;
- c) Tampão (C): 192,7 g de acetato de amônio foi dissolvido em 250ml de água deionizada ultrapura milli-q com o auxílio de um agitador magnético. Em sequência foi adicionado uma solução de hidróxido de amônio (28-30%) até ajustar o pH para 9,5. Deve ser armazenado em garrafa de vidro âmbar, armazenada em ambiente refrigerado, entretanto é recomendado que novos tampões sejam preparados com frequência;
- d) Padrão Fe(II): 0,8875g de cloreto ferroso quadra hidratado foi dissolvido em 250 ml de uma solução de HCl 0,1M: A solução 1000mg/L de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, não pode ser armazenada devido a oxidação do Fe^{+2} , sendo refeita a cada batelada de amostras;
- e) Padrão Fe(III): 0,7241g de cloreto férrico anidro foi dissolvido em 250 ml de uma solução de HCl 0,1M: A solução 1000mg/L de FeCl_3 . Pode ser armazenada em garrafa de vidro âmbar enrolado em papel alumínio e deve ser conservada na geladeira. É estável por 6 meses.

5.5.3 Determinação analítica das frações de fósforo

O protocolo utilizado para as análises de fósforo reativo solúvel foi o de Murphy e Rilley (1962) que se baseia na formação de um complexo de fosfomolibdato em ácido para que apresente a máxima absorvância no comprimento de onda 885nm. O procedimento começa quando 1ml do reagente mix é adicionado a 10ml de amostra de água filtrada, deixando a solução reagir durante 30 minutos; logo após as amostras são lidas no espectrofotômetro UV/Visível.

O método utilizado para determinação de fósforo total foi o de Valderrama (1981) que pode ser aplicado para águas doce e sedimento. O método se baseia na oxidação simultânea da maior parte dos compostos nitrogenados em meio básico e dos de fósforo em meio ácido. Isso é possível graças a adição de um sistema de ácido bórico e hidróxido de sódio. A digestão é realizada com persulfato de potássio, a 124°C. O procedimento de inicia com pipetagem de 40ml de amostra que pode ser filtrada ou não ou a partir de 0,2 a 1g de sedimento em 40ml de água. Em seguida são adicionados 8ml de agente oxidante e 1g de persulfato de potássio. Após a adição dos reagentes as amostras são levadas para uma autoclave por 30 minutos (amostra de água) ou 1h (amostras de sedimento). A etapa seguinte da análise de fósforo total segue igual a realizada para determinação de fósforo reativo solúvel pelo método de Murphy e Rilley (1962).

Os teores de fósforo foram quantificados através de uma curva de calibração com padrão de KH_2PO_4 preparado para a concentração final de 50000 $\mu\text{g P-PO}_4/\text{l}$. O limite de detecção foi calculado por meio do desvio padrão da concentração dos 7 brancos multiplicados por 3,14 (APHA, 1995). O limite de detecção para o fósforo na água foi de 11,93 $\mu\text{g/L}$, 3,14 $\mu\text{g/L}$ e 2,83 $\mu\text{g/L}$, respectivamente para fósforo total, fósforo total dissolvido e fósforo reativo solúvel (ortofosfato). O limite de detecção do fósforo total nos sedimentos foi de 0,36 $\mu\text{g/L}$.

5.5.4 Cálculo do índice do estado trófico

O índice trófico foi calculado através da metodologia de CUNHA, CALIJURI E LAMPARELLI (2013). O método faz uso dos valores de concentração de fósforo total e clorofila a e foi escolhido, pois foi modificado para condições de reservatórios tropicais, portanto é o índice que melhor se adequa para o reservatório Castanhão.

5.5.5 Determinação analítica de ferro total em sedimentos

As amostras de sedimentos da fração <2mm foram analisadas através do equipamento de espectrofotometria de chama modelo AA-6200, seguindo digestão pelo método utilizado por Aguiar, Marins e Almeida, (2007).

Os sedimentos foram digeridos por meio de extração parcial com uma solução de ácido nítrico, clorídrico (1HCl:3HNO₃).

O equipamento foi calibrado a partir de uma curva de calibração feita com um padrão de Fe^{+3} MERCK, e foi usado HNO₃ como branco. Os valores de ferro total foram quantificados por meio da equação da reta de calibração.

O limite de detecção foi calculado por meio do desvio padrão da concentração dos 7 brancos multiplicados por 3,14 (APHA, 1995). O limite de detecção do ferro total nos sedimentos foi de 0,00191 mg/g.

5.6 Análise estatística dos resultados de ferro e fósforo

Os resultados das concentrações de ferro e fósforo na água foram correlacionados por meio programa de estatística, o mesmo foi realizado separadamente com os resultados obtidos na matriz sedimentar.

Todos coeficientes de correlações r obtidas foram comparadas com o valor crítico do coeficiente de correlação de Pearson para $n = 12$, $\alpha = 0.05$ de forma que os coeficientes de correlação R que estejam dentro do intervalo $-0.576 \leq R \leq 0.576$ devem ser interpretados como não significativos (RUBIN, 2012).

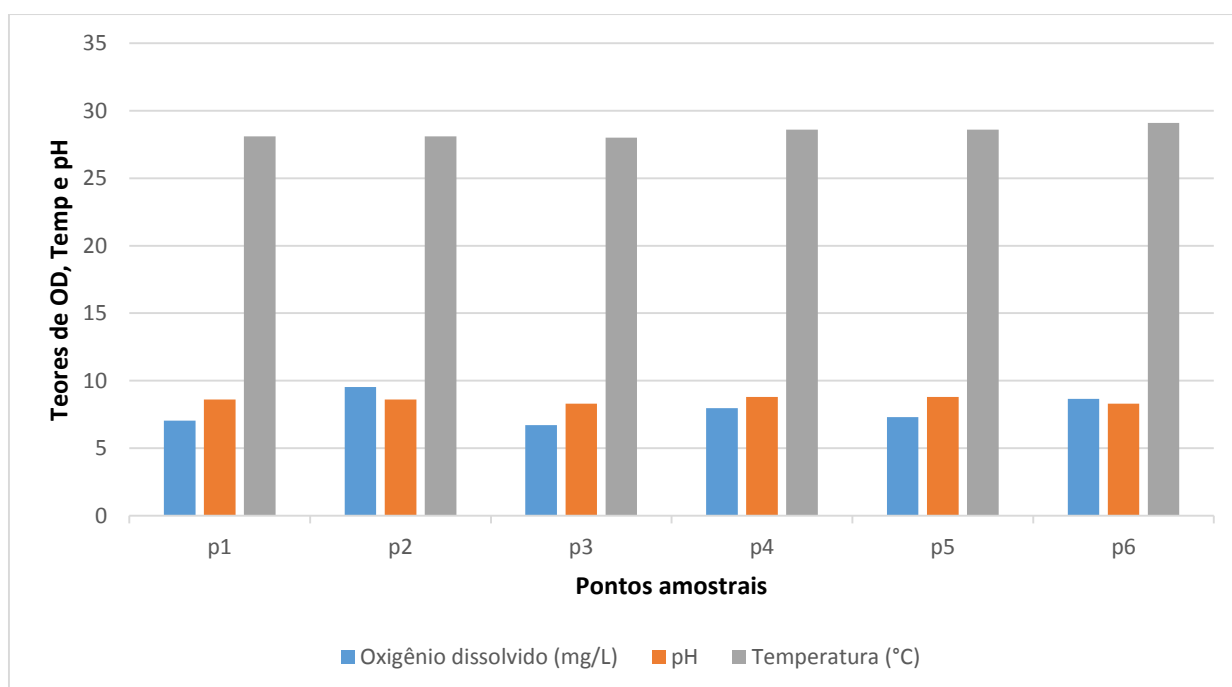
O número amostral $n = 12$ foi na primeira campanha por meio do uso das duplicatas dos 6 pontos analisados e na segunda campanha através do uso das duas repetições das duplicatas dos 3 pontos amostrais. Os parâmetros com baixos n amostral foram analisados por meio de gráficos de dispersão através da linha de tendência e R^2 .

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resultados do Oxigênio dissolvido, pH e clorofila a nas águas superficiais do reservatório Castanhão.

A média dos teores de oxigênio dissolvido (OD) nas águas superficiais foi de 7,86 mg/L \pm 0,85 (Figura 6), em agosto de 2015. A menor concentração de OD nas águas superficiais foi medida em P3 que é caracterizado como o ponto mais próximo a aquicultura e foi de 6,7 mg/L, superior ao valor mínimo permitido pela resolução CONAMA nº 357 de março de 2005 para água doce Classe 2. O valor médio de temperatura registrada foi de 28,4 °C \pm 0,35, em agosto de 2015 (Figura 6), e 30,9 °C \pm 0,31, em fevereiro de 2016 (Figura 7).

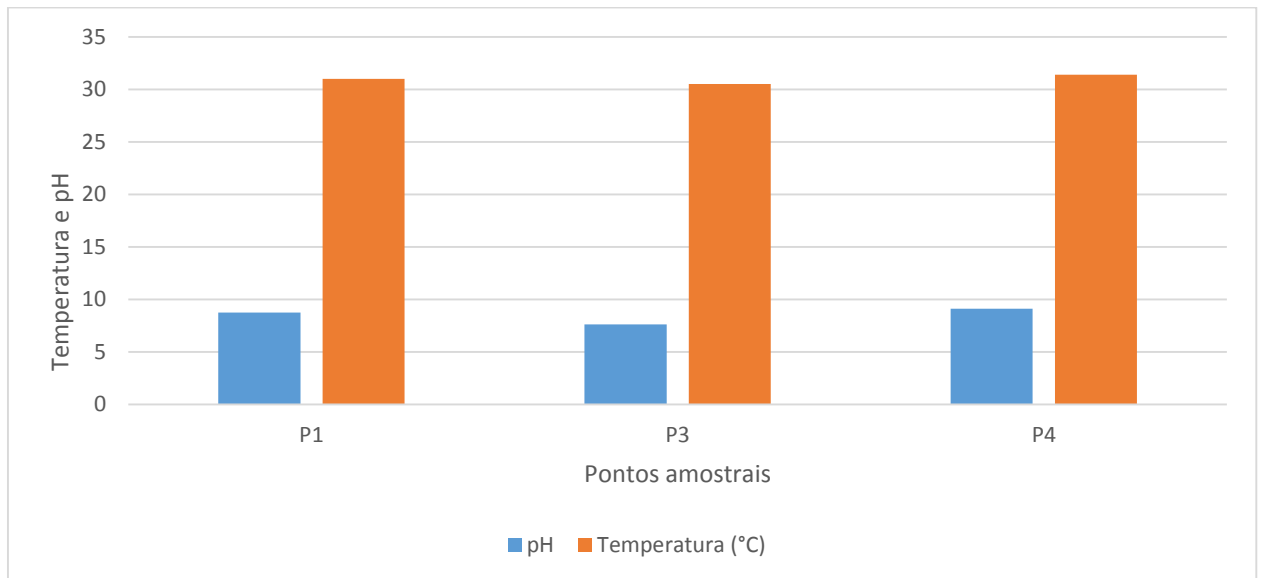
Figura 6: Concentrações de Oxigênio Dissolvido, Temperatura e pH nas águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015.



Fonte: Elaborada pelo autor

Em agosto de 2015 foi registrado a média do pH na faixa de $8,5 \pm 0,17$ (Figura 6) e em fevereiro de 2016 de $8,5 \pm 0,60$ nas águas superficiais (Figura 7). Os resultados mostraram que as águas superficiais do reservatório Castanhão se apresentaram predominantemente alcalinas, a mesma variabilidade foi observada por SANTOS (*in prep.*) que encontrou nas águas superficiais valores médios de pH 8,3 em agosto de 2013 e pH 8.8 em maio de 2014.

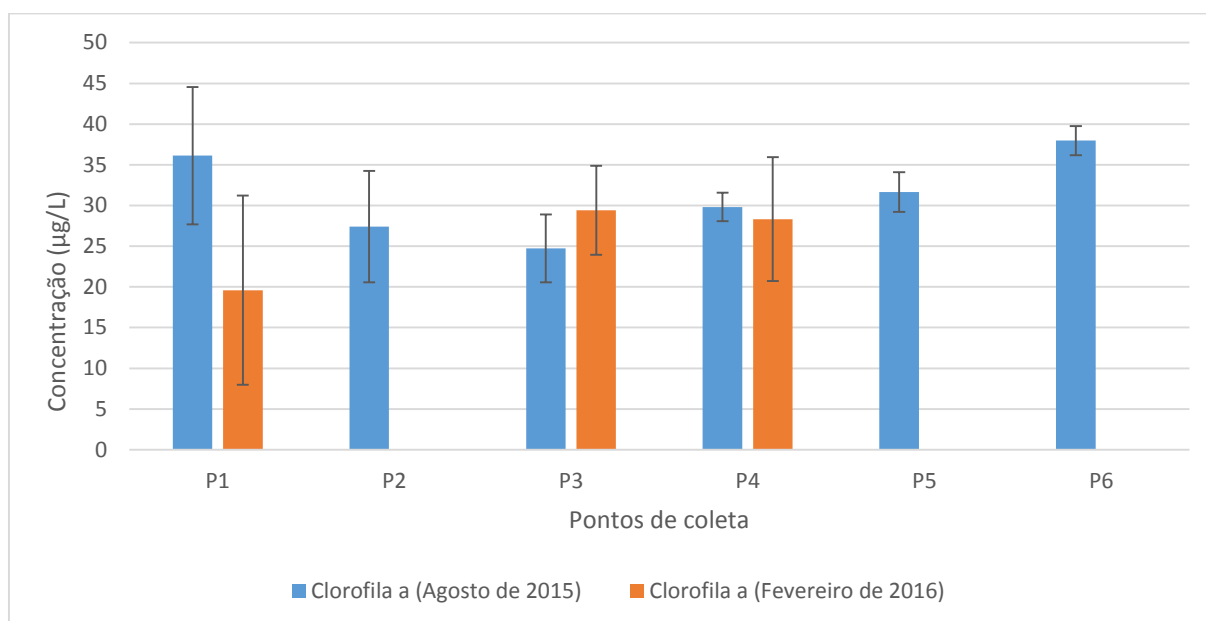
Figura 7:Concentrações de pH em fevereiro de 2016 nas águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016.



Fonte: Elaborada pelo autor

As concentrações médias de Clorofila *a* em águas superficiais (Figura 8) foram de $31,2 \mu\text{g/L} \pm 3,96$, em agosto de 2015 e, de $25,7 \mu\text{g/L} \pm 4,12$, em fevereiro de 2016. Em agosto de 2015, os pontos P1, P5 e P6 se apresentaram acima $30 \mu\text{g/L}$ que é definido como o valor máximo permitido na resolução CONAMA nº 357 de março de 2005 para Classe 2 de águas doces. Os resultados de Clorofila *a* nas águas de superfície, em agosto de 2015 e fevereiro de 2016, também, se apresentaram superiores aos encontrados por Santos (*in prep*) que registrou valores médios de Clorofila *a* de $4,2 \mu\text{g/L}$, em agosto de 2013, e $15,1$, em maio de 2014.

Figura 8: Concentrações de Clorofila *a* nas águas superficiais do reservatório Castanhão nos dois períodos amostrais (2015, 2016).



Fonte: Elaborada pelo autor

6.2 Resultados do ferro e fósforo nas águas superficiais e nível de trofia do reservatório Castanhão

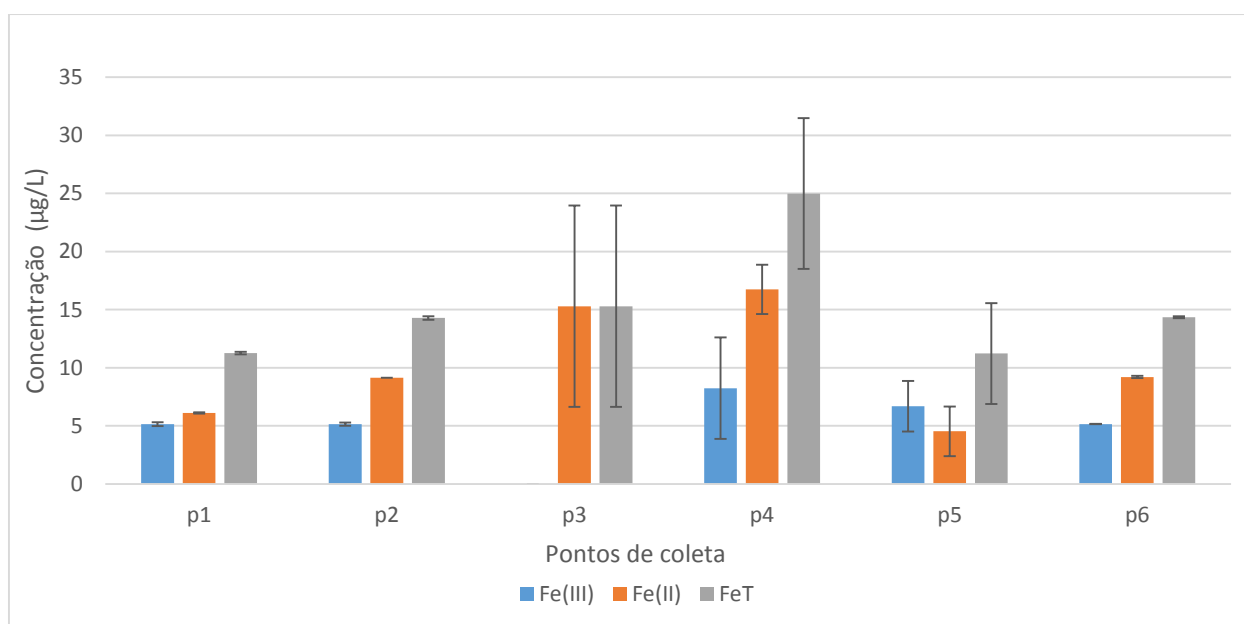
Os resultados da especiação do ferro em águas superficiais, em agosto de 2015 apresentaram a concentração média de Fe^{+3} dissolvido de $5\mu\text{g/L} \pm 1,68$, a concentração média de Fe^{+2} de $10,1\mu\text{g/L} \pm 3,9$ e a média de Ferro total dissolvido de $15,21\mu\text{g/L} \pm 3,25$ (Figura 9). Em fevereiro de 2016 teores de Fe^{+2} cuja a concentração média foi de $38,94\mu\text{g/L} \pm 8,18$ e não foi detectado Fe^{+3} (Figura 10). As maiores concentrações de ferro em fevereiro de 2016 podem estar associadas a diminuição do volume do reservatório que concentrou os metais dissolvidos na água. As concentrações de ferro total dissolvido nas águas superficiais do Castanhão se apresentaram inferiores ao limite máximo de $300\mu\text{g/L}$ estabelecido pela resolução CONAMA para os dois períodos amostrais. Foram superiores à concentração média dos rios norte americanos e mesmo ao do rio Solimões (AM) e menores do que os encontrados no rio Negro (AM), provavelmente devido ao alto teor de matéria orgânica dissolvida naquele rio que complexa o ferro e o mantém em solução.

Em geral, foi observada a predominância de Fe^{+2} dissolvido nas águas superficiais, em agosto de 2015. Apenas P5 apresentou mais Fe^{+3} dissolvido. Na ocasião, em P3 não foi possível

detectar Fe^{+3} dissolvido. Em fevereiro de 2016 todo ferro se apresentou sob a forma Fe^{+2} demonstrando que o ambiente se tornou mais redutor. Mulholland, (2013), em estudo realizado nos rios Solimões e Negro que encontrou a fração Fe^{+3} como a principal fração de ferro dissolvido, não verificando Fe^{+2} nas águas superficiais dos rios.

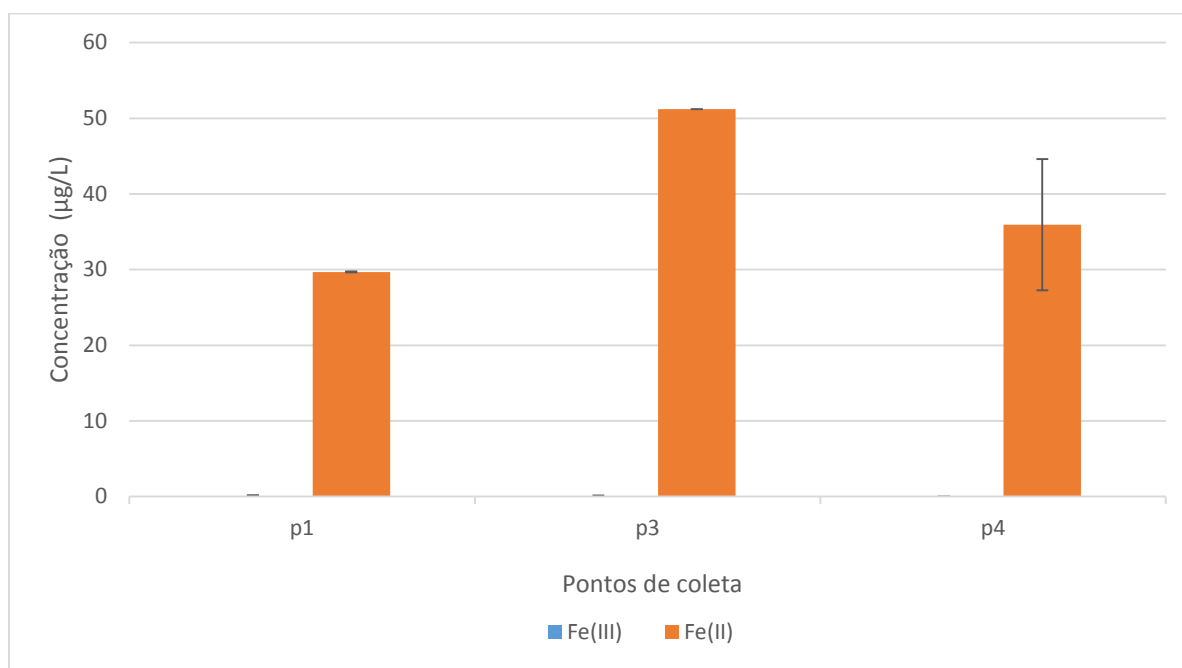
Apesar do íon ferroso geralmente se formar em ambientes anaeróbios, a literatura descreve a ocorrência de espécies ferrosas estáveis em ambientes oxigenados por meio das chamadas reações fotoquímicas onde a luz solar atua na redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} na superfície das águas (LAGLERA *et al.*, 2011; HOPWOOD *et al.*, 2014). A transparência das águas do reservatório Castanhão avaliada por SANTOS (*in prep.*) através da profundidade de Secchi variou de 1,0 a 2,9m, em período anterior ao deste estudo, mostrando que a foto redução é possivelmente um dos fatores preponderantes para a manutenção de espécie Fe^{2+} em solução.

Figura 9: Distribuição espacial das concentrações das espécies de ferro dissolvido em águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 10: Distribuição espacial das concentrações das espécies de Fe^{2+} dissolvido em águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016

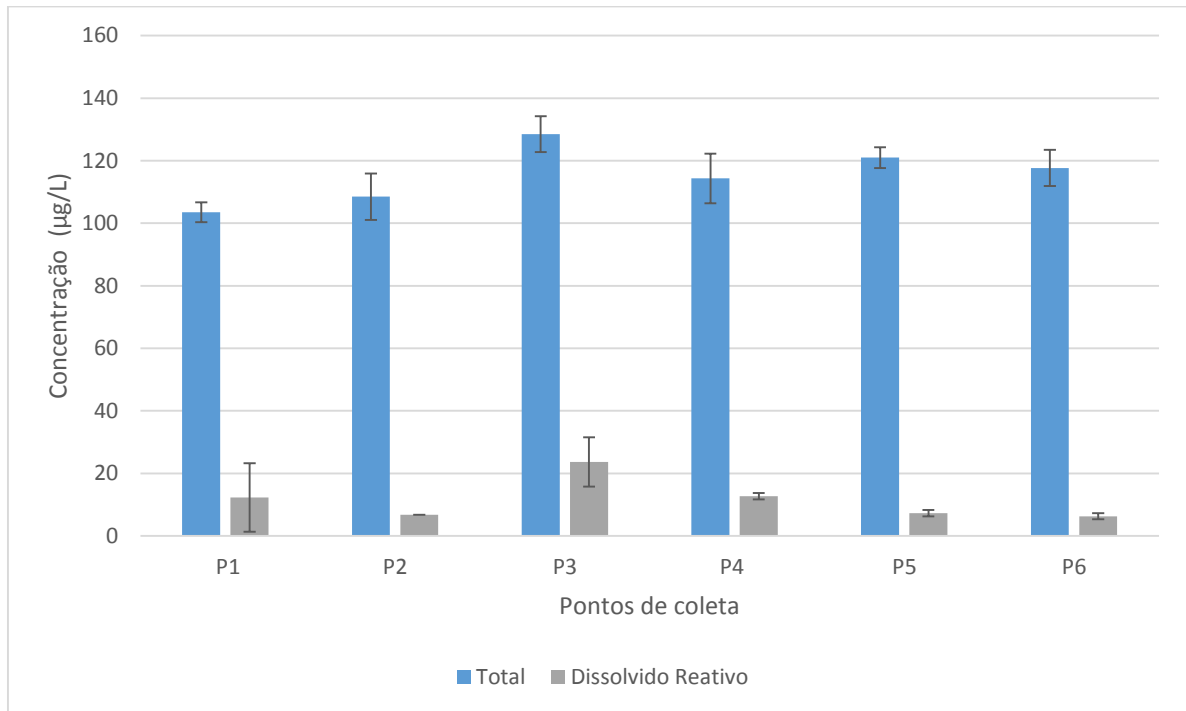


Fonte: Elaborada pelo autor

Os teores de fósforo em águas superficiais de agosto de 2015 estão expressos na Figura 11 e a média de fósforo total foi $115,58 \mu\text{g/L} \pm 6,8$ e a média de fósforo reativo dissolvido de $11,51 \mu\text{g/L} \pm 4,71$. Em fevereiro de 2016, as concentrações de fósforo em águas superficiais apresentaram as médias $96,33 \mu\text{g/L} \pm 29,24$ de fósforo total e $15,3 \mu\text{g/L} \pm 3,44$ de fósforo reativo dissolvido (Figura 12).

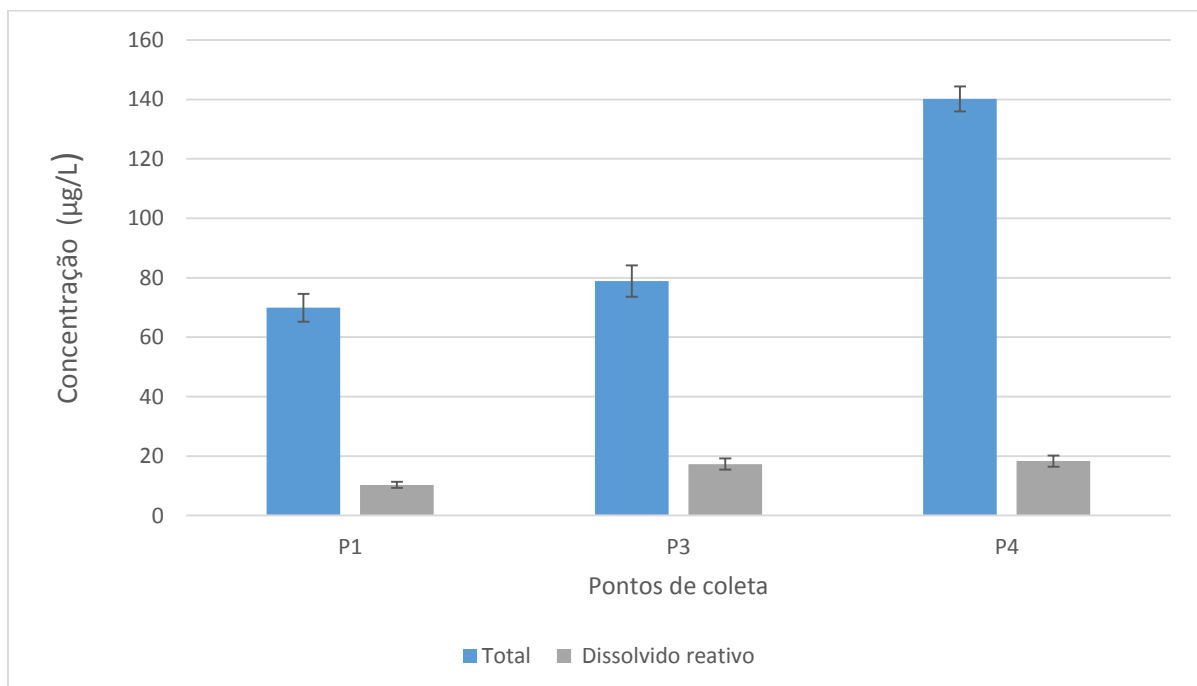
As concentrações de fósforo total podem ser interpretadas como elevadas uma vez que estão acima dos $30 \mu\text{g/L}$ estabelecidos como concentração máxima permitida pela resolução CONAMA nº 357 de março de 2005 para água doce Classe 2. Segundo MOLISANI *et al.*, (2013), o reservatório é capaz de reter até 98% dos teores de fósforo total, consideradas as entradas e saídas durante um período no qual o reservatório ainda estava sendo inicialmente utilizado para a agricultura irrigada e a aquicultura, e quando tinha apenas dois anos de funcionamento após atingir sua cota máxima.

Figura 11: Concentrações fósforo em águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 12: Concentrações fósforo em águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016



Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados de fósforo total nas águas de superfície de agosto de 2015 e fevereiro de 2016 se apresentaram superiores aos encontrados por SANTOS *et al.* (*in prep.*) que registrou valores médios de fósforo total 22,4 µg/L em agosto de 2013 e 45,7 µg/L em maio de 2014.

Comparado os resultados de fósforo total entre agosto de 2015 e fevereiro de 2016 é perceptível a redução das concentrações fósforo total em P1 e P3 e um aumento em P4 na segunda campanha. A explicação dessa diminuição nas concentrações fósforo total em contraste com o aumento nas concentrações de Fe^{+2} dissolvido não ficou claro, talvez outro parâmetro também esteja atuando no processo de precipitação do fósforo em fevereiro de 2016.

Também foi observado que entre agosto de 2015 e fevereiro de 2016 o fósforo reativo passou a representar uma porcentagem maior do fósforo total (Tabela 4). O mesmo fenômeno foi observado no trabalho de SANTOS *et al.* (*in prep.*). Entretanto entre maio de 2014 e agosto de 2015 a proporção de fósforo reativo dissolvido em relação ao fósforo total diminuiu.

Tabela 4: Porcentagem de fósforo reativo dissolvido em relação ao fósforo total

	TELES, (2016)	TELES, (2016)	SANTOS <i>et al.</i> (<i>in prep.</i>)	SANTOS <i>et al.</i> (<i>in prep.</i>)
pontos	Agosto de 2015	Fevereiro de 2016	Janeiro de 2013	Mai de 2014
P1	11,88 %	14,70 %	Média dos pontos 10,62%	Média dos pontos 35,01 %
P2	6,26 %	----		
P3	18,40 %	21,90 %		
P4	11,10 %	13,00 %		
P5	6,03 %	----		
P6	5,30 %	----		

Fonte: Elaborada pelo autor

Com base nas concentrações de Clorofila *a* e fósforo total o estado de trofia do reservatório Castanhão foi calculado. Segundo CUNHA, CALIJURI e LAMPARELLI (2013) (Tabela 5). Para estes autores, lagos com índices de estado tróficos maiores que 59.1 são classificados como hipereutróficos. SANTOS *et al.* (*in prep.*) classificou o reservatório como mesotrófico em janeiro e agosto de 2013, e como eutrófico em maio de 2014. Estes autores associaram a evolução do estado de trofia à perda de volume do reservatório.

O menor volume registrado por SANTOS *et al.* (*in prep.*) foi de 33%, enquanto os

volumes do reservatório nas coletas realizadas nesse estudo foram 16,65% em agosto de 2015, e 10%, em fevereiro de 2016. Esses resultados reforçam a ideia de que a perda de volume do reservatório de fato está acompanhada do agravamento do estado de eutrofização do açude Castanhão.

Tabela 5: Estado de trofia do reservatório Castanhão em agosto de 2015 e fevereiro de 2016

Período amostral	Índice de estado trófico	Estado de trofia segundo CUNHA <i>et al.</i> , 2013
Agosto de 2015	60	Hipereutrófico
Fevereiro de 2016	59,2	Hipereutrófico

Fonte: Elaborada pelo autor

6.3 Resultados do ferro e fósforo em águas de fundo do reservatório Castanhão.

Em fevereiro de 2016 foram coletadas amostras de água de fundo para os pontos piscicultura (P3) onde foram encontradas as concentrações de 0 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{+3} e 545,2 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{+2} e no ponto (P4) encontrou-se concentrações de 14,2 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{+3} e 72 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{+2} . Esteves, (2011) afirmou que em condições de anaerobiose, o Fe^{+3} contido no sedimento no fundo do lago pode sofrer redução, e assim, ferro e fósforo retidos nos sedimentos passam para água intersticial e depois para coluna d'água. Isso poderia explicar as altas concentrações de Fe^{+2} nas águas de fundo do ponto (P3), mas a inexistência de dados de OD para águas de fundo no período amostral torna difícil afirmar qual processo de oxi-redução prevaleceu com base no OD.

Entretanto, observou-se a formação de bolhas de gás nos sedimentos (Figura 13) do respectivo ponto (P3), o que pode ser indicativo da atividade de bactérias anaeróbias (OTERO *et al.*, 2014), em fevereiro de 2016. Estudo anteriores mostraram condições de anoxia e hipóxia nas águas de fundo em vários pontos do açude Castanhão, em agosto de 2013 e maio de 2014 (SANTOS *et al.*, *in prep.*)

Figura 13: Formação de gás no interior do saco com sedimentos no ponto da aquicultura (P3)



Fonte: Elaborada pelo autor

Os teores de fósforo total nas águas de fundo foram de 147,4 $\mu\text{g/L}$ em (P3) e 141 $\mu\text{g/L}$ em (P4), mostrando valores quase idênticos de fósforo total nas águas de fundo, entre os diferentes pontos coletados. Quando comparados com os valores encontrados no fundo é notório que a concentração de fósforo total nas águas fundo são maiores do que aquelas na água superficial em P3, enquanto em P4 os valores se apresentaram praticamente inalterados entre as águas de fundo e superfície, o que pode ser indício de uma possível mistura entre as águas de fundo e superfície (Figura 12)

O estudo realizado por Oliveira *et al.*, (2015) mostrou que os ventos da região do reservatório Castanhão atuam na formação de correntes de superfície e fundo, que promovem a mistura das águas entre uma região e outra do açude. Posteriormente, SANTOS *et al.*, (*in prep.*) descreveram que quando ocorre a quebra da estratificação no reservatório Castanhão resulta na mistura da coluna d'água pela ação das correntes de superfície e de fundo, descritas por Oliveira *et al.*, (2015). Com a diminuição do volume do reservatório esses processos de mistura são facilitados devido a ação de ventos e a menor profundidade das águas.

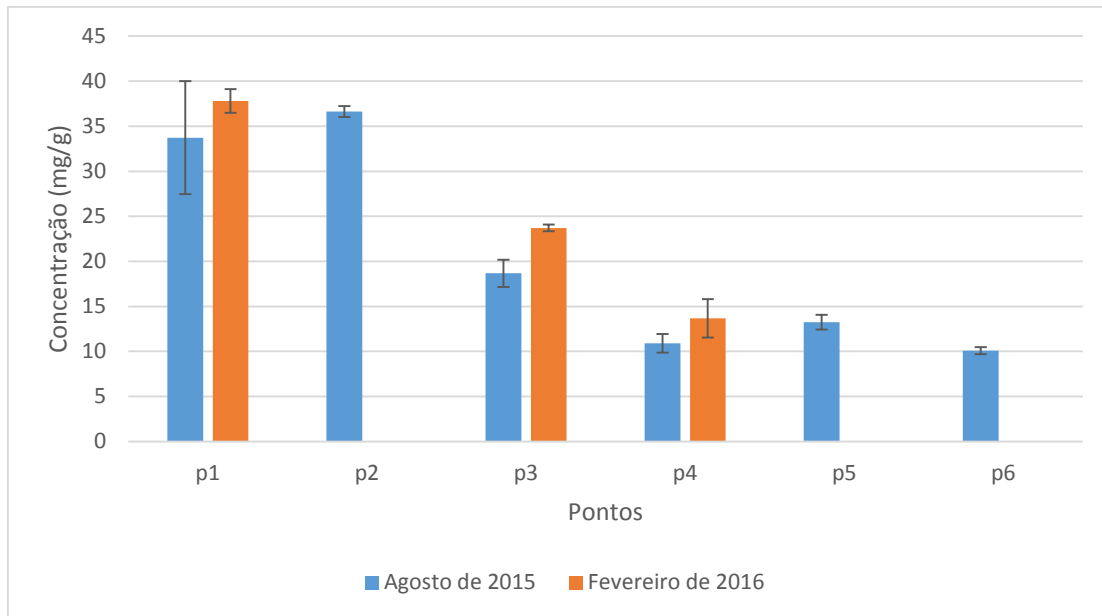
O ponto P4 possivelmente está sujeito a alterações de sua hidrodinâmica devido a sua proximidade da bomba de sucção que bombeia água do reservatório para o perímetro irrigado.

6.4 Resultados do ferro total e fósforo total nos sedimentos do reservatório Castanhão

As concentrações de ferro total nos sedimentos apresentaram as médias de 20,54 $\text{mg/g} \pm 9,75$, em agosto de 2015, e de 25,06 $\text{mg/g} \pm 8,49$, em fevereiro de 2016 (Figura 14). As concentrações de fósforo total registraram as médias de 0,11 $\text{mgP/g} \pm 0,03$ em agosto de 2015 e

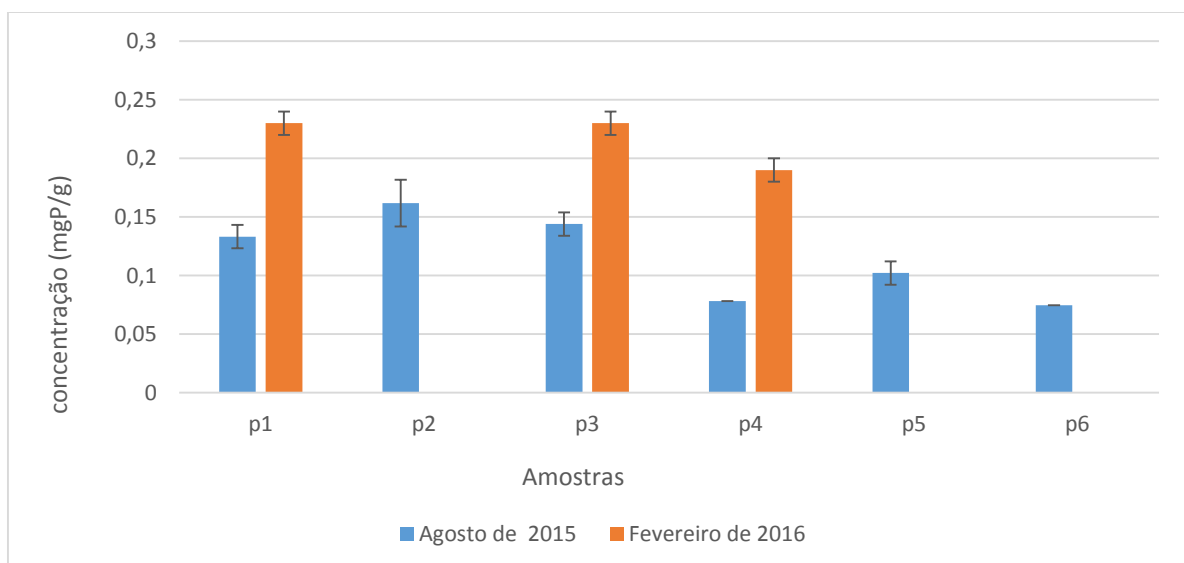
0,01mgP/g \pm 0,01em fevereiro de 2016 (Figura 15).

Figura 14: Concentração de ferro total em sedimentos do reservatório Castanhão, em agosto de 2015 e fevereiro de 2016.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 15: Concentração de fósforo total nos sedimentos do reservatório Castanhão, em agosto de 2015 e fevereiro de 2016.



Fonte: Elaborada pelo autor

Em geral, tanto o ferro total quanto o fósforo total em sedimentos apresentaram aumento em suas concentrações nos sedimento do açude Castanhão, em fevereiro de 2016 (Figura 14) (Figura 15), quando comparados com os resultados obtidos em agosto de 2015 (Figura 14) (Figura 15). O que pode ser resultado direto da perda de volume do reservatório, que fez com que ocorresse concentração dos teores de ferro total e fósforo total no sedimento.

6.5 Análises de correlação para os parâmetros coletados no reservatório Castanhão

Os resultados de correlação das águas superficiais para agosto de 2015, estão expressas na Tabela 6. Estes resultados mostraram que não foi encontrada correlação significativa entre as espécies de ferro e o oxigênio dissolvido. Entretanto, houve correlação entre os teores de Fe^{3+} e pH. Ambientes básicos favorecem a oxidação do ferro (MULHOLLAND, 2013), portanto uma correlação positiva entre Fe^{3+} e pH de valores mais básicos mostraram que este fator controlou de forma significativa a especiação do ferro. Outros fatores não avaliados neste estudo como a concentração de carbono orgânico dissolvido, irradiação UV e atividade bacteriana, também podem alterar a especiação química do ferro.

Tabela 6: Matriz de correlação para parâmetros das águas superficiais do reservatório Castanhão, em agosto de 2015

	Fe(III)	Fe(II)	FT	FRD	pH	OD	CLO a	temp
Fe(III)	1							
Fe(II)	-0,046	1						
FT	-0,285	0,216	1					
FRD	-0,567	0,222	0,419	1				
pH	0,687	-0,063	-0,335	-0,321	1			
OD	0,321	0,483	-0,354	-0,611	0,016	1		
CLO a	0,359	-0,652	-0,233	-0,605	-0,036	0,064	1	
Temp	0,478	-0,016	-0,034	-0,694	0,022	0,703	0,381	1

Obs: valores em negrito estão dentro do intervalo de significância $R \leq -0.576$ e $0.576 \leq R$

Fonte: Elaborada pelo autor

Foi encontrada correlação positiva (0,703) entre oxigênio dissolvido e temperatura o que é o contrário do que normalmente se espera com base na literatura. A solubilidade do oxigênio depende da temperatura de forma que maiores temperaturas nas águas diminuem a solubilidade do oxigênio (ESTEVES, 2011). A liberação de oxigênio dissolvido pela produtividade é outro parâmetro determinante nas concentrações OD na coluna d'água,

entretanto não foi verificada correlações significativas (0,064) com a Clorofila *a*.

A correlação negativa (- 0,605) entre o fósforo reativo dissolvido e Clorofila *a*. O fósforo reativo dissolvido é a fração mais biodisponível para a produtividade primária e, portanto, é rapidamente consumida pela produtividade primária promovendo um aumento rápido aumento da produtividade primária (ESTEVEES, 2011). Posteriormente as concentrações de fósforo reativo dissolvido diminuem devido ao alto consumo pelos organismos (MELLO *et al.*, 1984).

A correlação negativa (- 0,628) entre fósforo reativo dissolvido e o oxigênio dissolvido pode ser explicada devido a capacidade regulatória do OD sobre as espécies químicas férricas que promovem a depleção das concentrações fósforo reativo dissolvido (ESTEVEES, 2011).

As correlações encontradas para águas superficiais em fevereiro de 2016 estão expressas na Tabela 7. Na segunda campanha somente foi possível correlacionar inversamente Fe^{+2} , fósforo total e fósforo reativo dissolvido uma vez que não foi detectado Fe^{+3} . Dados de OD não foram coletados devido problemas com a sonda YSI e os parâmetros pH e clorofila *a* não apresentaram n amostral suficiente para que a análise de correlação pudesse ser realizada.

Tabela 7: Matriz de correlação para parâmetros das águas superficiais reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016

	Fe(II)	FT	FRD
Fe(II)	1		
FT	-0,10602	1	
FRD	0,64143	0,613006	1

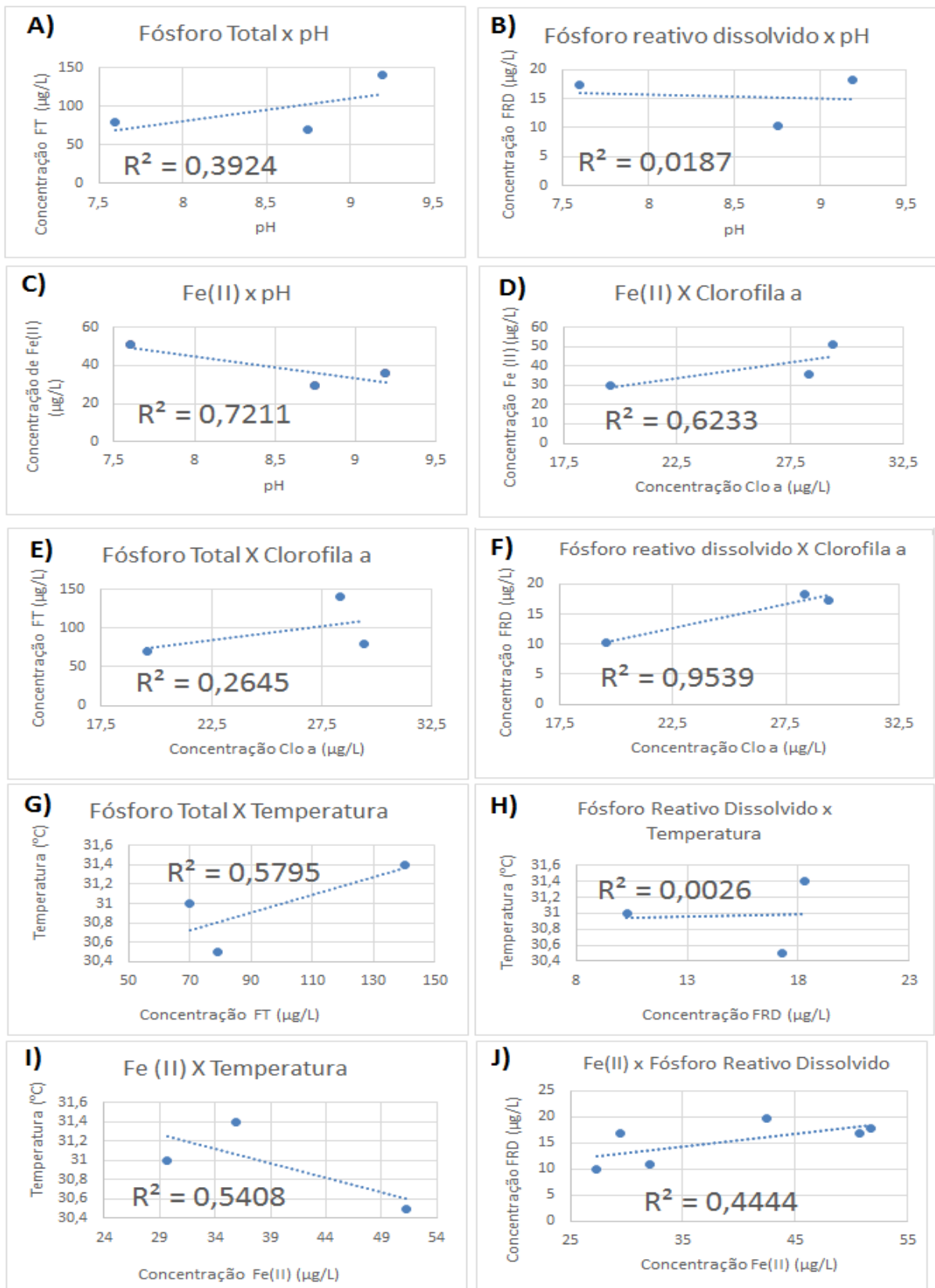
Obs: valores em negrito estão dentro do intervalo de significância $R \leq - 0.576$ e $0.576 \leq R$

Fonte: Elaborada pelo autor

Foi encontrada uma correlação positiva de 0,613 entre o Fe^{+2} e o fósforo reativo dissolvido. Esses resultados demonstram que o ferro reduzido se comporta justamente o oposto do que se espera do Fe^{+3} , que é capaz de co-precipitar o fósforo presente na coluna d'água. Batista *et al.*, (2010) também encontrou correlação positiva entre o Fe^{+2} e o fósforo.

A Figura 16 foi elaborada com o intuito de mostrar a tendência entre Fe^{+2} , fósforo reativo dissolvido e fósforo total com os parâmetros com baixo n amostral em fevereiro de 2016.

Figura 16: Linha tendência entre parâmetros com baixo número amostral analisados nas águas superficiais do reservatório Castanhão, em fevereiro de 2016



Fonte: Elaborada pelo autor

A) indica que não foi verificada tendência ($R^2 = 0,392$) entre pH e fósforo total; B) indica que não foi verificada tendência ($R^2 = 0,018$) entre pH e fósforo reativo dissolvido; C) indica que existe tendência negativa ($R^2 = 0,721$) entre pH e o Fe^{+2} ; D) indica que existe uma tendência positiva ($R^2 = 0,623$) entre Fe^{+2} e Clorofila *a*; E) indica que não foi verificada tendência ($R^2 = 0,264$) entre fósforo total e Clorofila *a*; F) indica que existe uma tendência positiva muito forte ($R^2 = 0,953$) entre o fósforo reativo dissolvido e a Clorofila *a*; G) indica uma tendência fraca positiva ($R^2 = 0,579$) entre fósforo total e temperatura; H) indica que não há tendência ($R^2 = 0,002$) entre fósforo reativo e temperatura; I) indica uma fraca tendência negativa ($R^2 = 0,540$) entre Fe^{+2} e temperatura; J) indica que não foi verificada tendência ($R^2 = 0,444$) entre Fe^{+2} e fósforo reativo dissolvido.

Esses resultados de tendência demonstram que aumentos nas concentrações Fe^{+2} dissolvido são favorecidos por pHs mais ácidos em fevereiro de 2016. Essa tendência mostra que Fe^{+2} , em fevereiro de 2016, se comporta de forma contrária ao Fe^{+3} , em agosto de 2015.

Foi encontrada tendência positiva muito forte entre Clorofila *a* e fósforo reativo dissolvido, em fevereiro de 2016, que demonstra que ao contrário de agosto de 2015, onde foi registrado uma correlação negativa, a produtividade primária aumenta nos pontos com mais fósforo reativo dissolvido. Tal mudança pode estar associada ao fato de ter ocorrido um aumento na fração do fósforo reativo em relação ao fósforo total (Tabela 4) entre as duas campanhas e que possivelmente se deu devido ao aumento da fração Fe^{+2} dissolvido que resultou em uma maior retenção de fósforo reativo dissolvido na coluna d'água. A maior retenção de fósforo reativo dissolvido na coluna d'água favoreceu o aumento da produtividade primária de modo que não foi observado a depleção das concentrações de fósforo reativo dissolvido.

Esse resultado também pode ser a explicação do porquê foi observada uma tendência positiva entre a clorofila *a* e Fe^{+2} devido ao fato de as concentrações de Fe^{+2} estar correlacionado às concentrações de fósforo reativo dissolvido.

Foi verificada uma correlação (0,825) significativa entre o fósforo total e o ferro total nos sedimentos de agosto de 2015. Em fevereiro de 2016 também foi encontrada correlação positiva significativa (0,770) reforçando e corroborando com os resultados obtidos na primeira campanha. Heidenreich & Kleeberg, (2003) também verificou correlação positiva entre o fósforo e o ferro total nos sedimentos. A literatura descreve que o íon férrico é capaz de formar óxidos e hidróxidos insolúveis que são capazes de co-precipitar o fósforo presente na coluna

d'água, de forma que ocorre o acúmulo de ferro e fósforo nos sedimentos (COSMIDIS *et al.*, 2014; BOSTRÖM *et al.*, 1988), uma vez que o Fe^{+3} forma estas espécies insolúveis enquanto o Fe^{+2} é descrito como a forma solúvel do ferro (LAGLERA *et al.*, 2011). Portanto a correlação positiva encontrada entre ferro total e fósforo total demonstra que os teores de ferro e fósforo aumentam em conjunto possivelmente devido a co-precipitação dos óxidos e hidróxidos de ferro e o fósforo.

6.6 Campanha de abril de 2016 para coleta e análise e amostra de águas intersticiais para os parâmetros espécies de ferro e fósforo.

Foram registradas concentrações de 13,8 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{+3} dissolvido, 9,3 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{+2} dissolvido, 150 $\mu\text{g/L}$ de fósforo total, 65 $\mu\text{g/L}$ de fósforo dissolvido total e 16,2 $\mu\text{g/L}$ de fósforo dissolvido reativo nas águas superficiais. Nas águas intersticiais foram encontradas concentrações de 218 $\mu\text{g/L}$ de fósforo reativo dissolvido, 1296.5 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{+2} dissolvido e não foi possível detectar Fe^{+3} dissolvido. O pH das águas superficiais foi 9,1.

Os resultados de abril de 2016 mostraram que diferentemente do que foi registrado na campanha de fevereiro de 2016 (Tabela 8), o Fe^{+3} foi a fração dominante nas águas superficiais e que as concentrações de ferro dissolvido se apresentaram bem inferiores a encontradas em fevereiro de 2016 (Figura 4). As menores concentrações de ferro dissolvido registradas poderiam estar associadas ao fato de Fe^{+3} ser insolúvel e estar presente principalmente na forma particulada enquanto do Fe^{+2} que é mais solúvel e estar presente principalmente na forma dissolvida (TRIBOVILLARD *et al.*, 2006) e a predominância da espécie Fe^{+3} poderia estar associada ao pH básico que favorece os processos de oxidação do ferro (MULHOLLAND, 2013).

Os resultados nas águas intersticiais mostraram que a 10 cm de profundidade nos sedimentos o Fe^{+2} foi a fração predominante. Segundo a literatura as espécies de Fe^{+2} são descritas como a fração predominante nas águas intersticiais (HEM, 1985).

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos para a região próxima à península do Curupati (P4) em abril de 2016 e fevereiro de 2016 com os publicados por Molisani, (2015) para região próxima da península do Curupati.

	(MOLISANI et al., 2015)	(MOLISANI et al., 2015)	(TELES, 2016)	(TELES, 2016)	(TELES, 2016)	(TELES, 2016)
Matriz	Água superficial	Água de fundo	Água de superfície	Água de fundo	Água superficial	Água intersticial
Anos	Nov2006 – jul 2007	Nov2006 – jul 2007	Fevereiro de 2016	Fevereiro de 2016	Abril de 2016	Abril de 2016
% Volume Total (*)	58,77 %	58,77 %	10%	10%	10%	10%
Fósforo Reativo	9 µg/L	9 µg/L	18,3 µg/L	-----	16,2 µg/L	218 µg/L
Fósforo Total	60 µg/L	70 µg/L	140,2 µg/L	141µg/L	150 µg/L	-----
Fe ⁺²	-----	-----	51,21 µg/L	72 µg/L	9,3 µg/L	1296.5 µg/L
Fe ⁺³	-----	-----	< LD	14,2 µg/L	13,8 µg/L	<LD
pH	7.1 – 7.9	-----	-----	-----	9.1	-----
Trofia	Mesotrófico	Mesotrófico	Hipereutrófico	Hipereutrófico	-----	-----
*FUCEME, 2016						

Fonte: Elaborada pelo autor

7. CONCLUSÃO

Por meio da correlação estatística entre estes parâmetros foi possível concluir que o Fe^{3+} atua como carreador do fósforo da coluna d'água para o sedimento no reservatório. Entretanto, como o Fe^{2+} foi a espécie dominante entre 2015 e fevereiro de 2016, houve mobilização ou não retenção em sedimentos do fósforo, que já foi visto acumular no reservatório em estudos anteriores, favorecendo o aumento do estado trófico das águas do reservatório, a hipereutrófico.

Os resultados obtidos corroboram com o entendimento de que o ambiente do açude Castanhão está sofrendo impactos que alteram o ciclo biogeoquímico do ferro, que por sua vez está correlacionado ao ciclo biogeoquímico do fósforo que é o principal nutriente responsável pelo processo de eutrofização artificial.

Com base nos resultados obtidos pode-se propor como estudos futuros o aprofundamento de estudos acerca dos processos que governam a especiação do ferro nas águas de reservatórios do semiárido como a influência da atividade microbiana, da radiação solar incidente e as interações do ferro com a matéria orgânica.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v.21, p.304-323.2007
- ARAÚJO, I. C. S. **Perda de solos e aporte de cargas para o Reservatório Castanhão, decorrentes do uso e ocupação entorno**. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) rado em C e ocupação Ciência do Solo, Universidade Federal do Ceará, Ceará. In prep.
- APHA. Sample preservation. In: Standard Methods for the examination of water and wastewaters, 17ed, **American Public Health Association**, Washington. 1995. p.1-39.
- BATISTA, S.S.; COELHO, L.H.F.; BRAGA, E.S. 2010. Estudo da distribuição espacial do ferro e do fósforo Dissolvidos no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP). In: Anais do IV Congresso Brasileiro de Oceanografia, 2010, Rio Grande (RS), FURG-AOCEAN, p: 2191-2194.
- BRADY, N. Colóides do Solo: solo Natureza e significação prática. In: Brady, N. **Natureza e Propriedades do Solo**. Trad. Figueiredo, A. B. N., 7e. ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989
- RAIJ, B. van. Fertilidade do Solo e Adubação. Piracicaba: CERES/POTAFOS, 1993
- BORGES, P.A. F.; TRAIN, S.; DIAS, J. D.; BONECKER, C. C. Effects of fish farming on plankton structure in a Brazilian tropical reservoir. **Hidrobiologia**. v. 649, p. 279-291. Abr. 2010.
- BOSTRÖM, B.; ANDERSEN, J.M.; FLEISCHER. S.; JANSSON, M. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. **Hydrobiologia**. V.170, p.229-244. 1988
- BOUVY, M.; FALCÃO, D.; MARINHO, M.; PAGANO M.; MOURA, A. N. Occurrence of *Cylindrospermopsis* (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 23, n.1, p.13-27. 2000
- CASTELLO, J. P.; KRUG, L. C. Propriedades químicas da água do mar. In: **Introdução às ciências do mar**. 1 ed. Pelotas: Editora Texto. 2015. 172-195 p.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 20 fevereiro. 2016.
- COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS – COGERH. **Inventário Ambiental – Açude Castanhão**.p.11-39, dez. 2011. Disponível em: <<http://www.hidro.ce.gov.br/arquivos/inventarios/CASTANH%C3%83O.pdf>>. Acesso em:13 de março.2016
- CUNHA, D.G.F.; CALIJURI, M. C.; LAMPARELLI, M. C. A trophic state index for tropical/subtropical reservoirs (TSI_{tsr}). **Ecological Engineering**. v.60, p.126-134. 2013

COSMIDIS, J.; BENZERARA, K.; MORIN, G.; BUSIGNY, V.; LEBEAU, O.; JÉZÉQUEL, D.; NÔEL, V.; DUBLEL, G. Biomeneralization of iron-phosphates in the water column o lake Pavin (Massif Central, France). **Geochimica et Cosmo chimica Acta**. V.126. p.78-96. 2014

DAVISON, W.; SEED, G. The Kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. **Freshwater Biological Association**, Windermere Laboratory. Ambleside, Cumbria LA22 OLP, U.K, 1982.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE OBRAS CONTRA AS SECAS – DNOCS. **Castanhão**. Disponível em: <http://www.dnocs.gov.br/barragens/castanhao/castanhao.html>. Acesso em: 13 de março. 2016

Trecho do Rio Cocó volta a ser navegável em maio. **Diário do Nordeste**. 25 de abril de 2015. Disponível em: < <http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/cidade/trecho-do-rio-coco-volta-a-ser-navegavel-em-maio-1.1276804>> Acesso em 10 de julho de 2016

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Hydrology of a well-mixed estuary at the semi-arid Northeastern Brazilian coast. **Acta Limnol. Bras.**, vol. 21, no. 4, p. 377-385. 2009

ESTEVEES, F. E. Represas e Açudes. In: **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.259-279 p.

ESTEVEES, F. E. Fósforo. In: **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.107-112 p.

ESTEVEES, F. E. Eutrofização Artificial. In: **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.625-645 p.

Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUMECE). **Volume de armazenado do reservatório do estado do Ceará**. Disponível em: <<http://www.hidro.ce.gov.br/>>. Acesso em: 03 de março de 2016.

Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUMECE). **Calendário das chuvas no do estado Ceará**. Disponível em: <<http://www.funceme.br/app/calendario/produto/acudes/media/mensal>>. Acesso em: 14 de março de 2016.

GONZÁLEZ, A. G.; SANTANA-CASIANO, J. M.; PÉREZ, N.; GONZÁLEZ-DÁVILA, M. Oxidation of Fe(II) in Natural Waters at High Nutrient Concentrations. **Environ. Sci. Technol**, Espanha, v.44, p. 8095–8101, set. 2010.

Centenas de peixes aparecem mortos no Açude Castanhão no Ceará. **G1**, 22 de junho de 2015. Disponível em: <<http://g1.globo.com/ceara/noticia/2015/06/centenas-de-peixes-aparecem-mortos-no-acude-castanhao-no-ceara.html>>. Acesso em: 15 de out. 2015.

HEM, J. D. Iron. In: **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water**. 3 ed. EUA: Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 1985. 76-83 p.

HEIDENREICH, M.; KLEEBERG, A. Phosphorus-binding in iron-rich sediments of a shallow reservoir: spatial characterization based on sonar data. **Hydrobiologia** V.506–509, P.

147–153. 2003

HOPWOOD, M. J.; STATHAM, P. S.; MILANI, A. Dissolved Fe(II) in a river-estuary system rich in dissolved organic matter. Estuarine, Coastal and Shelf Science. v.151 , p. 1–9. dez. 2014.

ISO 10260. Water quality measurement of biochemical parameters spectrophotometric determination of chlorophyll-a concentration. **Inteternational Organization for Standarization**, Geneva. 1992.

LAGLERA, L. M.; BATTAGLIA, G.; BERG, C. M. G. Effect of humic substances on the iron speciation in natural water by CLE/CSV. **Marine Chemistry**, Espanha, v. 127, n.1-4, p.134-143, dez.2011.

LAMPARELLI, M. C. **Graus de trofia em corpos de água no estado de são Paulo**. 2004. 238 f., il. Tese (Doutorado em Geociências)—Universidade de São Paulo, 2004.

LE, E.; ZHA, Y.; LI, Y.; SUN, D.; LU, H.; YIN, B. Eutrophication of Lake Waters in China: Cost, Causes, and Control. **Environmental management**. v. 45, p. 662-668. fev. 2010.

MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; ABREU, I. M.; DIAS, F. J. S. Efeitos da açudagem no rio Jaguaribe. **Ciência Hoje**, v.33. p.66-70. 2003. *Brazilian Journal of Biology*. v.73, p.115-123, fev.2013

MATTHIENSEN, A.; YUNES, J. S.; CODD, G. A. Occurrence, distribution and toxicity of cyanobacteria from the Patos Lagoon estuary, Southern Brazil. **Rev. Bras. Biol**. v. 59, n. 3, p. 361-376. 1999

MELLO, F.A.F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S. SILVEIRA, R.I.; NETTO, A.C.; KIEHL, J.C. **Fertilidade do solo**. 2ª ed., Piracicaba, 1984

MOLISANI, M.M.; BECKER, H.; BARROSO, H.S.; HIJO, C.A.G.; MONTE, T.M.; VASCONCELLOS, G.H.; LACERDA, L. D. The influence of castanhão reservoir on nutrient and suspended matter transport during rainy season in the ephemeral Jaguaribe river (CE, Brazil).

MOLISANI, M.M.; MONTE, T.M.; VASCONCELLOS, G.H.; BARROSO, H.S.; MOREIRA, M.O.P.; BECKER, H.; REZENDE, C.E.; FRANCO, M.A.L.; FARIAS, E.G.G.; CAMARGO, P.B. Relative effects of nutrient emission from intensive cage aquaculture on the semiarid reservoir water quality. **Environmental Monitoring Assessment**, v.187, p.707-721. 2015

MÜLLER, C.C.; CYBIS, L. F.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T. Monitoramento do fitoplâncton para a qualidade de água para abastecimento público – estudo de caso de mananciais do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v.17, p.203-211. 2012

MULHOLLAND, D. **Estudo da especiação e do fracionamento isotópico do ferro nas águas do rio Amazonas e de seus afluentes**. 2013. 133 f., il. Tese (Doutorado em Geociências)—Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytica Chimica Acta**. v.27. p.31-36. 1962.

OLIVEIRA, K. F. **Fator de emissão e balanço de Hg para prática da piscicultura intensiva em tanque rede no nordeste brasileiro**. 2015. 93f., il. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais)—Universidade Federal do Ceará, 2015.

OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; PARTITI, C. S. M.; SOUZA Jr., V.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia— SP, Brazil). **Geoderma**, v.148, p.318-335, jan. 2009.

OTERO, X. L.; LUCHETA, A.R.; FERREIRA, T. O.; LAMBAIS, M. R.; HUERTA-DÍAZ, M.A. Archaeal diversity and the extent of iron and manganese pyritization in sediments from a tropical mangrove creek (*Cardoso Island, Brasil*). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.146, p.1-13, jun.2014.

PAULA FILHO, F. J.; MARINS, R. V. & LACERDA, L. D. Natural and anthropogenic emissions of N and P to the Parnaíba River Delta in NE Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** V.166 34-44, 2015.

2,6 mil toneladas de peixes morrem em 15 dias no açude Castanhão. **POVO**, 27 de junho de 2015. Disponível em:
<<http://www.opovo.com.br/app/opovo/cotidiano/2015/06/27/noticiasjornalcotidiano,3460895/2-6-mil-toneladas-de-peixes-morrem-em-15-dias-no-acude-castanhao.shtml>>. Acesso em: 15 de out. 2015.

REYNOLDS, C.L. Phytoplankton periodicity: the interactions of form, function and environmental variability. **Freshwater Biology**, v.14, p. 111-142. 1984

RUBIN, A. Some cautions to remember about correlation. Ln: **Statistics for evidence-based practice and evaluation**. 3 ed. EUA: CENCAGE learning, 2012. 215 p.

SANTOS, J. A.; OLIVEIRA, K. F.; ARAÚJO, I. C. S.; CAJUÍ, K. N. S.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Phosphorous partitioning in sediments from a tropical reservoir under intensive fish aquaculture. **Environmental Science and Pollution Research**., 2016. Submetido.

SILVA, L.P. **Comunidade fitoplanctônica do reservatório Padre Cícero (Castanhão)**, Ceará. 2015. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

STERNER, R. W. On the phosphorus limitation paradigm for lakes. **Internat. Rev. Hydrobiol**, v.93, p.433-445, mai. 2008.

STOOKEY, L.L. Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron. **Anal. Chem**. v. 42, p. 779-781. Jun.1970.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T. J.; LYONS, T.; RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chem. Geol**. v.232. p.12-32. ago. 2006.

VALDERRAMA, J. C. The simultaneous analysis of total N and total P in natural Waters. **Mar. Chem.** V.10. p.109-122. 1981

VIOLLIER, E.; INGLET, P.W.; HUNTER, K.; ROYCHOUDHURY, A.N.; VAN CAPPELLEN, P. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. **Applied Geochemistry.** v.15. p.785-790. 2000.

**APÊNDICE A – CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS NAS
ÁGUAS SUPERFÍCIAIS E SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO CASTANHÃO EM
AGOSTO DE 2015**

Concentrações nas águas superficiais do Castanhão em agosto de 2015						
Pontos de coleta	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Temperatura (°C)	28,10	28,10	28,00	28,60	28,60	29,10
Oxigênio dissolvido (mg/L)	7,05	9,52	6,70	7,97	7,30	8,66
pH	8,60	8,60	8,30	8,80	8,80	8,30
Clorofila a (µg/L)	36,12	27,39	24,73	29,81	31,64	37,97
Fe⁺² dissolvido (µg/L)	11,26	9,13	15,29	16,75	4,53	9,20
Fe⁺³ dissolvido (µg/L)	5,15	5,15	< LD	8,24	6,70	5,15
Fe total dissolvido (µg/L)	11,26	14,28	15,29	24,99	11,21	14,35
Fósforo total (µg/L)	103,50	108,50	128,50	114,33	121,00	117,67
Fósforo reativo dissolvido (µg/L)	12,30	6,8	23,66	12,73	7,30	6,30
Concentrações nos sedimentos do Castanhão em agosto de 2015						
Pontos de coleta	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Ferro total (mg/g)	33,73	36,62	18,67	10,90	13,26	10,08
Fósforo Total (mgP/g)	0,13	0,16	0,14	0,07	0,10	0,07

Fonte: Elaborado pelo autor

**APÊNDICE B – CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS NAS
ÁGUAS SUPERFÍCIAS, ÁGUAS DE FUNDO E SEDIMENTOS DO
RESERVATÓRIO CASTANHÃO EM FEVEREIRO DE 2016**

Concentrações nas águas superficiais do Castanhão em fevereiro de 2016			
Pontos de coleta	P1	P3	P4
Temperatura (°C)	31,00	30,50	31,40
pH	8,75	7,60	9,19
Clorofila a (µg/L)	19,58	29,41	28,32
Fe⁺² dissolvido (µg/L)	29,69	51,22	35,92
Fe⁺³ dissolvido (µg/L)	< LD	< LD	< LD
Fósforo total (µg/L)	69,90	78,90	140,20
Fósforo reativo dissolvido (µg/L)	10,30	17,30	18,30
Concentrações nas águas de fundo do Castanhão em fevereiro de 2016			
Pontos de coleta	P3		P4
Fe⁺² dissolvido (µg/L)	545,20		72,08
Fe⁺³ dissolvido (µg/L)	< LD		14,28
Fósforo total (µg/L)	147,40		141,10
Concentrações nos sedimentos do Castanhão em fevereiro de 2016			
Pontos de coleta	P1	P3	P4
Ferro total (mg/g)	37,80	23,71	13,68
Fósforo Total (mgP/g)	0,23	0,23	0,19

Fonte: Elaborado pelo autor