



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

MARIA APARECIDA MELO ROCHA

**IMPACTO DAS DIFERENTES FRAÇÕES DE FÓSFORO DO SEDIMENTO DE
FUNDO NA RECARGA INTERNA DE RESERVATÓRIOS RASOS**

FORTALEZA

2018

MARIA APARECIDA MELO ROCHA

IMPACTO DAS DIFERENTES FRAÇÕES DE FÓSFORO DO SEDIMENTO DE FUNDO
NA RECARGA INTERNA DE RESERVATÓRIOS RASOS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheira Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. José Capelo Neto.

FORTALEZA

2018

MARIA APARECIDA MELO ROCHA

IMPACTO DAS DIFERENTES FRAÇÕES DE FÓSFORO DO SEDIMENTO DE FUNDO
NA RECARGA INTERNA DE RESERVATÓRIOS RASOS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenharia Ambiental.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Capelo Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Diana Souza Moura
Mestranda em Saneamento Ambiental
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Josefa Marciana Barbosa de França
Doutoranda em Saneamento Ambiental
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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)

R574i Rocha, Maria Aparecida Melo Rocha.
Impacto das diferentes frações de fósforo do sedimento de fundo na recarga interna de reservatórios rasos. /
Maria Aparecida Melo Rocha Rocha. – 2018.
44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. José Capelo Neto.

1. Fósforo Total. 2. Frações de Fósforo Total. 3. Recarga interna de reservatórios. I. Título.

CDD 628

A Deus.

Aos meus pais, Cícera e Flávio e ao meu irmão

Marcus Vinícius.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me proporcionou a vida, saúde e força para sempre seguir em frente e em busca dos meus objetivos.

Ao Prof. Dr. José Capelo Neto, por todo o apoio, orientação e incentivo.

Aos professores da graduação que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação profissional.

Aos meus pais, Cícera e Flávio, que sempre se esforçaram para me proporcionar uma educação de qualidade, além de me incentivar, ter paciência, me proporcionar amor e carinho e por sempre me encorajar na busca pelos meus objetivos.

Ao meu irmão, Marcus Vinícius, pelos momentos de conversa, apoio e pelo companheirismo sempre presente entre nós dois.

Aos meus amigos do curso de graduação em Engenharia Ambiental, especialmente Taís Maria, Walter Jhameson, Felipe Silveira, Mateus Alencar e Ricardo Montesuma pelo companheirismo, pelo apoio, pelas muitas horas de estudos, pela paciência e por sempre me ajudarem quando precisei.

Aos meus amigos do Ciência sem Fronteiras, Damáris Peixoto, Tamara Jouly, Francielly Mendonça, Jaisa Nichterwitz, Rayssa Brandão, Lisa Stenger, Leonardo Barbosa e Diego Allyson pelas conversas, pelas risadas, pelas palavras de incentivo e por me mostrarem que mesmo com a distância uma verdadeira amizade pode continuar a existir.

Aos meus companheiros da Seção Laboratorial da Qualidade de Água, Marianna Correia, Helísia Pessoa, Carol Soares, Diana Moura, Amanda Viana, Indira Menezes, Samylla Oliveira, Mário Barros, Ismael Carloto, Jackson Bruno, Eduardo Costa, por todo o suporte, incentivo e pela motivação dada ao longo desse ano.

Às minhas amigas Morgana Timbó, Deborah Coutinho e Valéria Lopes, por todo o amor, carinho, compreensão, risadas e apoio durante esses anos de amizade.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse realizar este trabalho.

“But, of course, for those of us who understand life, we would not care less about figures.”

- Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

A apropriada gestão dos recursos hídricos do Brasil e, em especial, do estado do Ceará vem sendo um crescente desafio. Uma das principais problemáticas é a eutrofização de corpos d'água. Sendo esta causada pelo excesso de nutrientes, como o fósforo e o nitrogênio, na água ocasionando no crescimento de plantas aquáticas que além de competir por oxigênio, impedem a passagem de luz para regiões mais profundas do corpo hídrico. Com isso, pode acontecer a mortalidade de peixes, assim como o comprometimento do seu uso. Esses nutrientes podem vir de fontes externas, como de detergentes e pesticidas, e de fontes internas, como a liberação de fósforo do sedimento do reservatório ou rio para a coluna d'água. O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de liberação de fósforo total que as diferentes frações de fósforo presentes nos sedimentos. Sabendo que a fração mais disponível de fósforo total é a de fósforo ligado a Ferro e Alumínio, foi possível observar que no reservatório Lagoa Cercada, onde o sedimento que mais possuía essa fração de fósforo potencialmente liberou 1644,80 µg/L de fósforo total, sob condições anóxicas. No sedimento do reservatório Cachoeira, em que domina a fração de fósforo inorgânico considerada menos disponível, fósforo residual, liberou potencialmente apenas 71,94 µg/L de fósforo total, também sob condições anóxicas. Já o reservatório Carnaúba apresentou um comportamento intermediário se comparado com os outros dois reservatórios. Além disso, foi constatado que a aeração do hipolimnion seria uma medida mitigadora eficaz, já que durante a fase óxica houve redução da concentração de fósforo na água. Pode-se concluir que o estudo do potencial de recarga interna de fósforo das suas diferentes frações para a coluna d'água é fundamental para ajudar as companhias gestoras de recursos hídricos a prever o impacto que o reservatório pode sofrer e, com isso, utilizar medidas mitigadoras para evitar o comprometimento daquele corpo d'água.

Palavras-chave: Fósforo total. Frações de Fósforo Total. Recarga interna de reservatórios.

ABSTRACT

An appropriate management of the Brazilian water resources, specially, from the state of Ceará is a growing challenge. One of the main problems is eutrophication, which is caused by the excess of nutrients in the water body, such as phosphorus and nitrogen, causing the appearance of aquatic plants that compete for oxygen and make light passage too hard. This causes mortality of the fishes and it compromises the use of the river or the reservoir. Those nutrients can come from external sources, such as detergents and pesticides, and from internal sources, such as the phosphorus release at the sediment-water interface. The aim of this work is to evaluate the potential release of total phosphorus at the different fractions of phosphorus from the sediment. It was founded that the most available fraction of total phosphorus is the Iron and Aluminum bound phosphorus, where the sediment that had the most amount of this fraction potentially released 1644,80 $\mu\text{g/L}$ of total phosphorus, in anoxic conditions. Furthermore, the fraction of P that presented the least available was the residual P, where the sediment that had a high concentration of this fraction potentially release only 71,94 $\mu\text{g/L}$ of TP, also in anoxic conditions. It is possible to conclude that studying the amount of TP that the different fractions of P can release to the water column is important to help the water resources management companies to predict the impact that the internal recharge of P can have on reservoirs and then create solutions to avoid that the use of those reservoirs get compromised.

Keywords: Total Phosphorus. Fractions of Total Phosphorus. Internal Recharge in Reservoirs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes formas de fosfato em função do pH.....	17
Figura 2 – Ciclo biogeoquímico do fósforo.....	18
Figura 3 – Ciclo de produção e decomposição vertical da matéria em lagos estratificados.....	20
Figura 4 – Frações de fósforo presentes nos sedimentos.....	24
Figura 5 – Localização da Bacia Experimental do Riacho Forquilha.....	27

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Curva de calibração de fósforo.....	30
Gráfico 2 – Comportamento da concentração de fósforo total no reservatório Lagoa Cercada.....	33
Gráfico 3 – Comportamento da concentração de fósforo total no reservatório Cachoeira.....	33
Gráfico 4 – Comportamento da concentração de fósforo total no reservatório Carnaúba.....	34
Gráfico 5 – Estimativa da quantidade de fósforo total liberada dos sedimentos para a coluna d'água.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes frações de fósforo e o seu significado	25
Tabela 2 – Composição dos sedimentos dos reservatórios estudados	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OD	Oxigênio Dissolvido
ATP	Adenosina Trifosfato
COGERH	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos
PT	Fósforo Total
ALC	Açude Lagoa Cercada
ACa	Açude Cachoeira
ACar	Açude Carnaúba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.2	Objetivos.....	15
1.2.1	Objetivos específicos.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Importância e formas de fósforo	16
2.2	Dinâmica do fósforo na coluna d'água.....	20
2.3	Precipitação do fosfato.....	21
2.4	Distribuição de fosfato na coluna d'água de lagos de regiões temperadas e tropicais.....	23
2.5	Frações de fósforo presentes nos sedimentos.....	23
2.6	Influência do oxigênio dissolvido na disponibilidade do fósforo.....	25
3	ÁREA DE ESTUDO.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	Curva de calibração.....	29
4.2	Preparação das amostras.....	30
4.3	Preparação do reagente combinado.....	30
4.4	Análise de fósforo total.....	31
4.5	Fases analisadas.....	30
4.6	Análise Estatística.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1	Potencial liberador de fósforo total de cada fração presente no sedimento..	32
5.2	Estimativa da quantidade de fósforo total liberada por cada sedimento.....	36
6	CONCLUSÃO.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país rico em recursos hídricos, entretanto uma gestão sustentável do seu suprimento e da sua demanda é ainda um grande desafio (GOMES E BARBIERI, 2004). Sendo assim o seu gerenciamento é de extrema importância para solucionar os problemas da crise da água existente no século XXI (ROGERS et al., 2006). Muitos são os problemas associados aos recursos hídricos, desde o uso inadequado até o despejo de poluentes. Um problema que vem necessitando de cada vez mais atenção é a eutrofização. Esta é causada pelo excesso de nutrientes, como o Fósforo, em corpos d'água (AYDIN et al., 2010; PETTERSSON, 1998; FORSBERG, 1998). O fósforo pode vir de fontes externas como fertilizantes, pesticidas, detergentes e aditivos de alimentos (GUNDUZ et al., 2011), assim como podem ter origem de fontes internas em sedimentos de lagos, rios e reservatórios nas formas orgânicas e inorgânica (PETTERSSON et al., 1988).

O estudo para determinar precisamente a presença de fósforo inorgânico na água e sólidos ambientais é um tópico que vem sendo foco de preocupação, porque essa espécie é o nutriente limitante para crescimento da biota (BUANUAM et al., 2006). Sob certas condições do ambiente o fósforo presente nos sedimentos é recirculado para a coluna d'água (JENSEN et al., 1995). Como dito acima, se liberado em excesso o esse nutriente causa a eutrofização do corpo d'água. A eutrofização consiste no excesso de crescimento de algas, causado pela grande quantidade de nutriente disponível, com isso acontece não somente uma competição por OD (PEREIRA, 2004), mas também existe a possibilidade do crescimento de algumas espécies tóxicas de cianobactérias (ELER et al., 2001).

Segundo SMITH E SCHINDLER (2009) entre as principais consequências da eutrofização estão a alteração no sabor, no odor, na turbidez e na cor da água, a redução do oxigênio dissolvido (OD), causando, além do crescimento de plantas aquáticas já mencionado, a mortandade de peixes e o comprometimento do uso daquela água. Portanto, é de extrema importância que os fenômenos causadores da eutrofização sejam estudados. Com esses estudos, é possível que a mitigação desses fatores seja realizada (ZHU et al., 2008) melhorando assim o gerenciamento dos recursos hídricos e o seu uso e consequente preservação.

1.2 OBJETIVOS

Avaliar o comportamento das diferentes frações de fósforo presentes no sedimento de reservatórios rasos na recarga interna de fósforo total.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o comportamento das diferentes frações de fósforo na recarga interna de fósforo total em condições anóxicas.
- Estimar a quantidade de fósforo total liberada dos sedimentos de cada reservatório estudado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância e formas de fósforo

Há muito é conhecida a importância do fósforo nos sistemas biológicos. Esta importância deve-se à participação deste elemento em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, tais como: armazenamento de energia (forma uma fração essencial da molécula de ATP) e estruturação da membrana celular (através dos fosfolipídios) (ESTEVES, 1998).

Na maioria das águas continentais, o fósforo é o principal fator limitante de sua produtividade. Além disso, tem sido apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial destes ecossistemas. Toda forma de fósforo presente em águas naturais, quer na forma iônica quer na forma complexada, encontra-se sob a forma de fosfato (ESTEVES, 1998).

O fósforo total e composto das formas particulado e dissolvido, sendo uma abordagem conveniente para a avaliação do seu ciclo em lagos (PENN, 1994). As formas em que o fósforo é encontrado nas águas naturais podem ser divididas nos seguintes tipos:

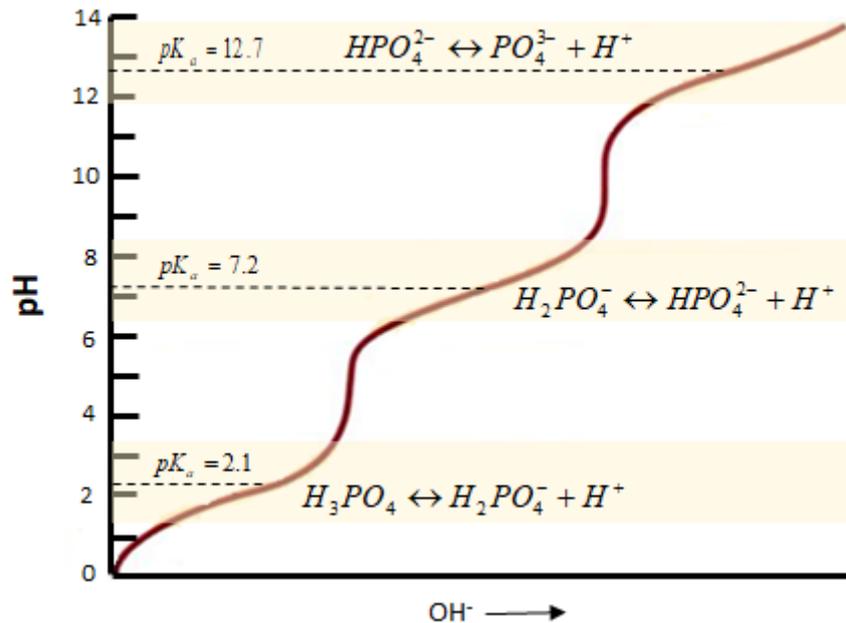
- Fósforo solúvel reativo: São formas de ortofosfato ou fósforo solúvel inorgânico e a principal forma disponível para as plantas (H_2PO_4^- , PO_4^{2-} e PO_4^{3-}).
- Fósforo particulado orgânico: É o fósforo presente nos organismos vivos e detritos orgânicos;
- Fósforo particulado inorgânico: São os fosfatos minerais (apatita) e fosfatos adsorvidos e absorvidos (compostos argilosos) e fosfato complexado com a matéria orgânica (carbonato de cálcio precipitado ou hidróxidos de ferro);
- Fósforo não particulado inorgânico: Fosfatos condensados como encontrados em detergentes;

Uma parcela menor do fósforo pode ser encontrada na forma de fosfito (PH_3) que é volátil e é obtido a partir da redução enzimática anaeróbica do fosfato e oriunda de sedimentos, cultivos de arroz e estações de tratamento de esgotos (WETZEL, 2001).

Do ponto de vista limnológico, todas as formas (também chamadas de frações) e de fosfato são importantes, no entanto, o P-orto assume maior relevância por ser a principal forma de fosfato assimilada pelos vegetais aquáticos. Desta maneira, a sua quantificação em pesquisas limnológicas torna-se indispensável. (ESTEVES, 1998)

Na água, o íon fosfato (P-orto), pode estar sob diferentes espécies iônicas em função do pH do meio. Como em águas continentais a faixa de pH mais frequente situa-se entre 5 e 8, as espécies iônicas predominantes, são $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} (ZHANG et al, 2012).

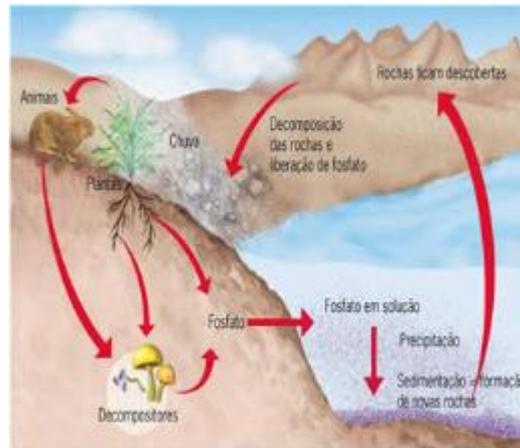
Figura 1- Diferentes formas de fosfato em função do pH



Fonte: Autor

As plantas obtêm fósforo do ambiente absorvendo os fosfatos dissolvidos na água e no solo. Os animais obtêm fosfatos a partir da água ingerida e dos alimentos, já a decomposição devolve o fósforo que fazia parte da matéria orgânica ao solo ou à água. Então, parte dele é arrastada pelas chuvas para os lagos e mares, onde acaba se incorporando às rochas. Nesse caso, o fósforo só retornará aos ecossistemas bem mais tarde, quando essas rochas se elevarem em consequência de processos geológicos e, na superfície, decompostas e transformadas em solo. A Figura 2 mostra o ciclo biogeoquímico do fósforo, desde sua retirada das rochas, pela ação do intemperismo, até sua chegada ao mar, sua participação na cadeia alimentar e seu respectivo retorno ao solo, onde fica novamente disponível aos animais e seres humanos, dando continuidade ao ciclo.

Figura 2- Ciclo biogeoquímico do fósforo.



Fonte: http://www.sobiologia.com.br/conteudos/bio_ecologia/ecologia28.php

Assim, existem dois ciclos do fósforo que acontecem em escalas de tempo bem diferentes. Uma parte do elemento recicla-se localmente entre o solo, as plantas, consumidores e decompositores, em uma escala de tempo relativamente curta, que podemos chamar “**ciclo de tempo ecológico**”. Outra parte do fósforo ambiental sedimenta-se e é incorporada às rochas; seu ciclo envolve uma escala de tempo muito mais longa, que pode ser chamada “**ciclo de tempo geológico**”.

O fitoplâncton e provavelmente as macrófitas aquáticas são capazes de absorver não somente o fosfato sob a forma iônica, mas também sob a forma de moléculas inorgânicas como, por exemplo, glicerofosfato e ácido fitônico (VOGLER, 1965). Desta maneira, estes organismos são de fundamental importância no ciclo do fósforo em ecossistemas aquáticos. Parte de sua biomassa é assimilada pelo zooplâncton e peixes que excretam fezes ricas em fosfato (POMEROY et al., 1963). Estas irão contribuir para a quantidade de fosfato orgânico dissolvido do ecossistema. O zooplâncton tem, através do fenômeno da herbivoria, um papel importante no ciclo do fósforo, pois grande parte do fosfato liberado para a coluna d’água durante a destruição das células fitoplanctônicas é ortofosfato (FERRANTE, 1976), podendo ser reciclado imediatamente. Este fato é evidente em lagos temperados na primavera, quando a floração de diatomáceas é dizimada pelo zooplâncton herbívoro, resultando num aumento da concentração de fosfato no epilímnio. A maior parte do fosfato contido na biomassa do fitoplâncton, macrófitas aquáticas, zooplâncton, nécton e bentos, é liberada após a morte destes organismos para a coluna d’água. No caso do fitoplâncton, a liberação do fosfato pode ser um fenômeno muito rápido, pois as fosfatases das próprias células fitoplanctônicas desfosforilam o fosfato particulado para solúvel, que desta maneira é mineralizado pelas

bactérias até P-orto (RIGLER, 1973)Esta rápida liberação do fosfato fitoplanctônico, que ocorre em grande parte na própria coluna d'água (circulação em “curto-circuito”), e no sedimento evita o empobrecimento total de plâncton na zona eufótica de lagos temperados no verão (máximo de estratificação térmica), por falta deste nutriente (ESTEVEVES,1998).

Um importante mecanismo envolvendo os compostos de fósforo e o tamponamento do fosfato, que é representando pela interação dinâmica existente entre o fosfato particulado em suspensão e o sedimento de fundo, o que explica certas concentrações de ortofosfato existentes em corpos hídricos receptores (CORRELL, 1998).

O fosfato presente em ecossistemas aquáticos continentais tem origem de fontes naturais e artificiais. Dentre as fontes naturais, as rochas da bacia de drenagem constituem a fonte básica de fosfato para os ecossistemas aquáticos continentais. A liberação do fosfato, a partir da forma cristalina dos minerais primários da rocha, ocorre através da desagregação desta pela intemperização. O fosfato liberado da rocha é carregado pelas águas de escoamento superficial e pode alcançar os diferentes ecossistemas aquáticos sob duas formas principais: solúvel (menos provável) e adsorvido às argilas. Esta última é, sem dúvida, a via mais importante de acesso de fosfato aos ecossistemas aquáticos tropicais, devido à frequência de solos argilosos (solos antigos e muito intemperizados) nesta região. Outros fatores naturais que permitem o aporte de fosfato podem ser apontados, como: material particulado presente na atmosfera e o fosfato resultante da decomposição de organismos de origem alóctone. As fontes artificiais de fosfato mais importantes são: esgotos domésticos e industriais e material particulado de origem industrial contido na atmosfera. (ESTEVEVES, 1998)

Quando um rio recebe alguma carga de poluição atingindo um lago ou reservatório, há uma tendência que o fosforo particulado em suspensão se reequilibre com o que se encontra no lago. Se a concentração for baixa, o fósforo é liberado do sedimento em suspensão. Quando as partículas são sedimentadas no fundo, ocorre a mineralização do fósforo orgânico. Entretanto, o fósforo pode resuspender e atingir camadas superiores, tornando-se disponível para a nutrição do fitoplâncton (VEIGA, 2010). O fósforo em excesso no corpo d'água pode acelerar a produtividade primária da água doce, levando a eutrofização e impactos negativos sobre o ecossistema. Perda de biodiversidade, Crescimento exagerado do fitoplancton, Morte de peixes e a Eutrofização são exemplos das consequências indesejáveis da elevação da concentração de fósforo. (XIANG E ZHOU, 2011).

A eutrofização causa proliferação de algas nocivas e resulta em redução severa na qualidade da água dos lagos em todo o mundo. Entre os nutrientes essenciais, o fósforo (P) é conhecido como regulador da proliferação de algas em reservatórios. Assim, a redução do

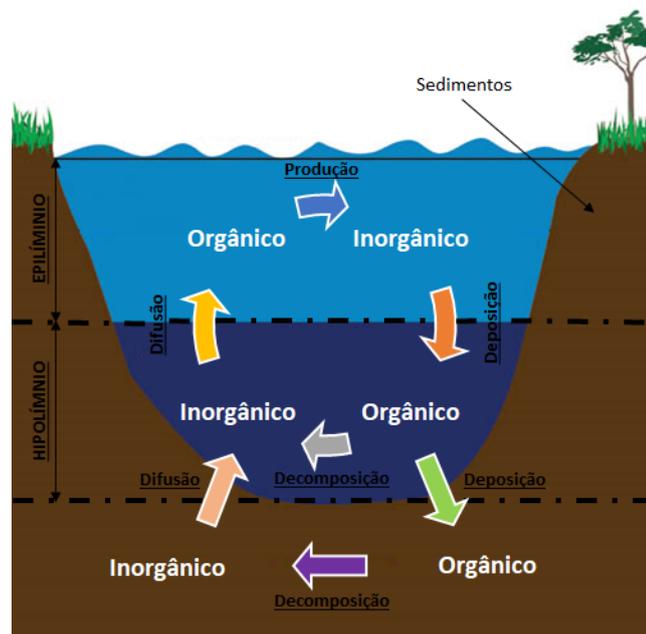
nível de fósforo nos lagos é uma das medidas mais investigadas e aplicadas para mitigar a eutrofização. Para reduzir os níveis de P, é necessário abordar a entrada P de fontes externas e sedimentos de lago rico em P (ou seja, carga interna de P) (WANG et al, 2017).

2.2 Dinâmica do fósforo na coluna d'água

A dinâmica do fósforo na coluna d'água é dependente das condições de mistura que se manifestam nos reservatórios através de processos de estratificação térmica, circulação epilimnética, sedimentação, decomposição, difusão e assimilação vertical.

A Figura 3 mostra o comportamento do fósforo na coluna vertical e sua relação com os sedimentos (CHAPRA E RECKHOW, 1983).

Figura 3 – Ciclo de produção e decomposição vertical da matéria em lagos estratificados.



Fonte: Autor.

A assimilação do fosfato inorgânico é feita pelo fitoplâncton na formação da biomassa presente nos reservatórios. Com a morte desses organismos, o fosfato assimilado não se deposita imediatamente, podendo ser assimilado por outras colônias de fitoplâncton na forma de fosfato orgânico dissolvido. Esse padrão de circulação onde não há contribuição do fosfato dos sedimentos e denominada circulação em curto-circuito (ESTEVEZ, 1998).

Nos lagos estratificados onde há variação sazonal das concentrações de oxigênio hipolimnético, a dinâmica de fósforo é confirmada pelas maiores concentrações de fósforo quando há menor aeração pelo perfil clinogrado de temperatura. (VEIGA, 2010).

O ciclo do fósforo no sedimento é diretamente influenciado pela concentração de oxigênio da água de contato (água sobre o sedimento). Desta maneira, em hipolímnio aeróbio o fosfato é precipitado, enquanto que em hipolímnio anaeróbio este é liberado para a coluna d'água (ESTEVEES, 1998).

O mecanismo que governa a dinâmica do fosforo na coluna d'água é a sua associação iônica com outros elementos químicos principalmente com o ferro, alumínio e manganês se depositando sobre os sedimentos de fundo dos reservatórios. (VEIGA, 2010).

A quantidade de fósforo presente em um corpo de água depende tanto da carga externa de fósforo quanto da liberação e retenção nos sedimentos (XIANG e ZHAO, 2011). Entretanto, a efetividade de deposição do fósforo e a rapidez de retorno dele à coluna de água depende de um conjunto de fatores físicos, químicos e biológicos (ESTEVEES, 1998).

A liberação de fósforo a partir de sedimentos pode contribuir até 99% da entrada total de fósforo em alguns lagos pouco profundos, mesmo quando existem condições óxicas no sedimento superficial (XIANG e ZHAO, 2011).

2.3 Precipitação do fosfato

Vários fatores físicos, químicos e físico-químicos interferem na precipitação (imobilização) dos íons fosfato no ambiente aquático; entre estes destacam-se: a concentração dos íons ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos e carbonatos, pH e condições de oxirredução (SUN et al, 2009). Entre todos os íons que interferem na precipitação do fosfato, os de ferro têm o papel mais importante. A ação dos íons de ferro sobre a dinâmica do fosfato depende do seu estado de oxidação que, por sua vez, depende da concentração do oxigênio e do pH do meio. Assim, em lagos onde predominam condições de oxidação, como aqueles com perfil de oxigênio do tipo ortogrado e pH próximo ao neutro, grande parte dos íons de ferro presentes, encontra-se na forma oxidada (Fe^{3+} = íon férrico). Entretanto, o íon Fe^{3+} é solúvel somente em pH menor que 3,0, o que é raro em condições naturais. Em condições menos ácidas, como a maioria das águas continentais, a maior parte do íon Fe^{3+} encontra-se precipitado ou complexado na forma de hidróxido de ferro hidratado $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ podendo

adsorver espécies fosfatadas em sua superfície, precipitando-as principalmente no sedimento (STUMM e MORGAN, 1981).

A adsorção de fosfato às argilas pode compreender dois processos (STUMM e MORGAN, 1981):

- Ligação química da carga negativa do fosfato com a positiva das bordas das argilas.

- Substituição do fosfato por silicatos da argila. Segundo estes mesmos autores, a adsorção de fosfato à argila é maior em pH ácido ou ligeiramente ácido. Em pH elevado, a taxa de adsorção se reduz sensivelmente, visto que nestas condições o fosfato como a maioria dos demais ânions, exceção de silicato, concorre com os íons OH⁻, que aumentam em concentração com a elevação do pH.

O fenômeno de adsorção de fosfato às argilas assume grande importância em águas continentais tropicais pelo fato de a maioria destes corpos d'água receber consideráveis aportes de argilas de suas bacias de drenagem. Estas argilas ao atingirem os ecossistemas aquáticos podem, dependendo das condições físico-químicas do meio e de sua concentração em ferro e alumínio, precipitar grandes quantidades de fosfato, reduzindo a concentração deste íon na água (ESTEVES, 1998).

Em valores de pH abaixo de 5,0, o alumínio e o manganês podem comportar-se de maneira semelhante ao ferro. Em lagos com pH elevado, o cálcio pode ter papel mais importante que o ferro, alumínio e manganês. Neste caso, o íon fosfato é precipitado como fosfato de cálcio ou adsorvido a cristais de carbonato de cálcio (SUN et al, 2009).

A principal consequência da precipitação do íon fosfato é a sua exclusão definitiva ou temporária de circulação, com múltiplas implicações sobre o metabolismo de todo o ecossistema aquático, especialmente reduzindo a sua produtividade. Nos casos de ecossistemas com predomínio de condições aeróbias, parte do fosfato adicionado pode ser continuamente precipitada (adsorvido a hidróxido de ferro hidratado) e a outra parte, que foi absorvida pelos organismos, será da mesma forma precipitada, após a sua decomposição (principalmente se este processo ocorrer no sedimento) (ESTEVES, 1998).

O nível de fornecimento de oxigênio na água é um dos fatores mais importantes que afetam a liberação de P do sedimento, mudanças no pH no meio e diferentes frações de P no sedimento foram uma das razões importantes (WANG et al, 2008).

Em águas interiores com alta concentração de matéria orgânica é comum observar-se, durante o período de anoxia, a formação de gás sulfídrico. Nestes ambientes, o íon Fe²⁺ reage com o íon sulfeto (S²⁻), originado da dissociação de gás sulfídrico, formando

sulfeto ferroso (FeS), que é um composto altamente insolúvel. Através deste processo, o fosfato permanece livre na coluna d'água. A precipitação de FeS pode ser facilmente reconhecida pela cor preta do sedimento. As seguintes etapas podem ser observadas durante a formação de FeS (ESTEVEES, 1998).

2.4 Distribuição de fosfato na coluna d'água de lagos de regiões temperadas e tropicais

A distribuição das diferentes frações de fosfato ao longo da coluna d'água apresenta grande variação. Estas frações estão relacionadas principalmente com o desenvolvimento da comunidade fitoplanctônica, com o estado trófico do lago e o sistema de circulação da massa de água. Assim, na maioria dos lagos temperados com perfil de oxigênio do tipo ortogrado (oligotrófico), observa-se baixas concentrações, além de pequenas variações de concentração de fosfato com a profundidade. Ao contrário, nos lagos com perfil de oxigênio do tipo clinogrado (lagos eutróficos), especialmente no hipolímnio, ocorre aumento considerável na concentração de fosfato. Na maioria dos lagos, este aumento de concentração no hipolímnio origina-se da liberação de fosfato do sedimento, facilitado pelas condições anóxicas do meio (XIANG e ZHOU, 2011).

Esta liberação relaciona-se a solubilização do fosfato através de processos físicos e químicos e/ou biológicos e a difusão de fosfato para a região da coluna d'água imediatamente sobre o sedimento, em consequência da maior concentração existente no sedimento (água intersticial), em relação à água (ESTEVEES, 1998).

Em lagos tropicais, a distribuição das diferentes frações de fosfato na coluna d'água parece não estar estreitamente relacionada com o estado trófico do lago, como é o caso dos lagos de regiões temperadas. Nesses ecossistemas, durante o período de estratificação térmica, observa-se acentuado aumento de concentração das diferentes frações de fosfato com a profundidade, independentemente do nível de produção fitoplanctônica (ESTEVEES, 1998).

2.5 Frações de fósforo presentes nos sedimentos

A quantidade de fósforo nos sedimentos é controlada por diversos fatores, eles são: velocidade de deposição, tipo do sedimento, a quantidade e o tipo de matéria orgânica, a intensidade de mineralização da matéria orgânica no sedimento e na coluna d'água e, por fim as condições redox no sedimento e na água do fundo (CRACA e BOLALEK, 1998). Entretanto, a concentração total de fósforo nos sedimentos não pode ser usada para prever o

potencial perigo ao ecossistema, mas a fração de fósforo disponível é um parâmetro importante para prever a recarga interna de fósforo (LIU et al., 2008). É por meio dessas diferentes frações de fósforo que se pode prever mais precisamente os impactos que o sedimento pode causar na eutrofização, já que o fósforo em suas diferentes frações possui diferentes disponibilidades e, portanto, irão apresentar diferente potencial de impacto na eutrofização (HUA et al., 2000).

Portanto, a fim de determinar a quantidade potencial de fósforo a ser liberada pelo sedimento, deve ser realizada a determinação da quantidade de fósforo disponível em cada fração de fósforo. Para isso é feito um fracionamento de acordo com a sua extratibilidade e por meio da lixiviação de reagentes de agressividade crescente (HIELTJES e LIJKLEMA, 1980). As diferentes frações de fósforo no sedimento e seus respectivos extratores são apresentados na Figura 4. A importância de se estimar essas quantidades é identificar se o sedimento irá agir como uma fonte de fósforo ou como um adsorvente (TIYAPONGPATTANA et al., 2004).

Figura 4 - Frações de fósforo presentes nos sedimentos

Fósforo Total (PT)	
Fósforo Inorgânico (PI)	Fósforo Orgânico (PO)
<ul style="list-style-type: none"> • Fósforo Móvel (PM) – Extrator NH_4Cl • Fósforo ligado a Ferro e Alumínio (P- FeAl) – Extrator: NaOH • Fósforo ligado a Cálcio (P-Ca) – Extrator: HCl • Fósforo residual (P Re) – Extrator: HCl 	

Fonte: Autor.

O potencial liberador de cada fração vai depender da sua composição (ZHOU et al., 2001). A fração inorgânica do fósforo está ligado aos óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês; associado ao cálcio e ao material orgânico. Seu somatório gera o fósforo total (FILHO, 2004). Em geral, o fósforo orgânico, o fósforo móvel e o fósforo ligado a ferro são facilmente adsorvidos dos sedimentos e são liberados para a água subjacente, chamados assim de formas bio-disponíveis (CONG ET AL., 2014). Para o fósforo ligado a ferro a liberação ocorre sob condições de redução, ou seja, Fe^{2+} sendo assim solúvel na água (ESTEVEZ, 1988). Já a fração orgânica é liberada pela degradação da matéria orgânica

(CONG ET AL., 2014). Além disso, o manganês, o cálcio e o magnésio possuem uma dinâmica similar ao do ferro e alumínio, onde, nas suas formas oxidadas, são caracterizadas por baixa solubilidade e formam precipitados ou complexos com forte capacidade de adsorção de espécies fosfatadas: HPO_4^{2-} , H_2PO_4 (SPIVAKOV, 1999). Entretanto, a fração do fósforo ligado a cálcio, que é considerada a maior fração reserva do sedimento, possui pequeno potencial móvel (GOMEZ et al., 1999), podendo ser liberado do sedimento sob condições ácidas (PENG et al., 2007). Já a fração de fósforo residual também é uma fração bastante ligada e dificilmente disponível para o crescimento de algas com a mudança do ambiente (WILLIAMS et al., 1980). Finalmente, uma síntese do significado de cada fração de fósforo que pode estar presente no sedimento de um reservatório pode ser encontrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Diferentes frações de fósforo e o seu significado

Fração do fósforo	Significado
Fósforo Total (PT)	Indica o estoque de fósforo
Fósforo Orgânico (PO)	Fração disponível (velocidade lenta)
P-Ca	Fração relativamente estável e inerte
P-Fe(OOH), Al e Mn	Fração disponível na ausência de oxigênio
Fósforo Residual (PR)	Fração não disponível em condições do ambiente

Fonte: SPIVAKOV, 1999.

2.6 Influência do oxigênio dissolvido na disponibilidade do fósforo

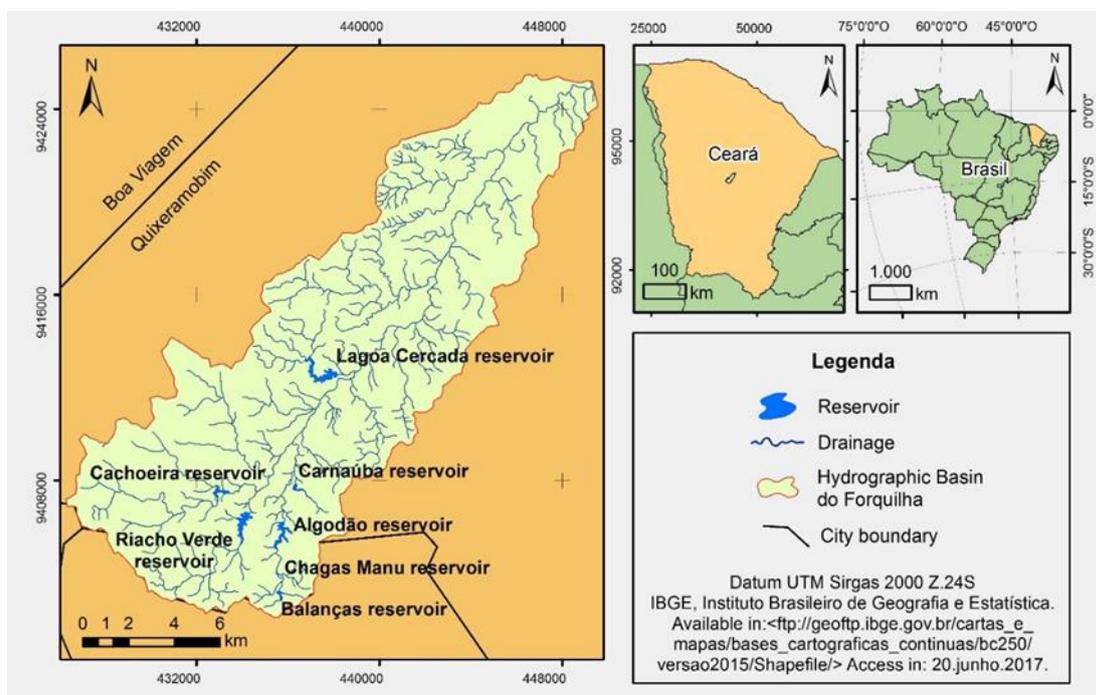
Dentre os fatores físico-químicos que interferem na disponibilidade do fósforo em um reservatório, o oxigênio dissolvido é um muito importante. Muitas vezes é ele o fator determinante para saber se o fósforo do sedimento irá voltar para a coluna d'água ou se irá precipitar. Existem três estágios diferentes de acordo com a quantidade de oxigênio dissolvido: ambiente óxico, hipóxia ($\text{OD} < 2\text{mg/L}$) e anoxia. Os causadores da hipóxia podem ser fatores externos ou internos. Os fatores externos são agricultura e uso do solo, que podem promover o enriquecimento por meio de nutrientes (KEMP et al., 2005) e a relação entre precipitação e escoamento (BRADSHAW et al., 2007). Os fatores internos podem ser o consumo noturno de oxigênio devido à respiração das plantas (CARACO e CARACO, 2002) e a estratificação que interfere nos processos de reabastecimento de oxigênio (BORMANS et al., 1997; SIMPSON et al., 1998; OZKUNDAKCI et al., 2010).

Portanto, as condições redox na superfície do sedimento são explicações clássicas para as interações na interface sedimento-água (SONDERGAARD; JENSEN; JEPPESEN, 2003). Em geral, a liberação do íon fosfato para a coluna d'água é facilitada quando em condições de baixas concentrações de oxigênio ou em anaerobiose (NUNES, 2013). A relação mais notável do potencial redox e da liberação de fósforo é na fração do fósforo ligado a ferro. Onde quando há condições óxicas (alto potencial redox) o ferro ativo é rapidamente oxidado deixando de ser amorfo para ser um óxido de ferro cristalino e, com isso, absorve o fósforo da coluna d'água, o que aumenta a concentração de fósforo nos sedimentos (SMOLDERS et al., 2006; LI e HUANG, 2010).

3 ÁREA DE ESTUDO

Para entender melhor o funcionamento das bacias hidrográficas e, conseqüentemente, melhorar a sua gestão, cada vez mais estudos e pesquisas estão sendo realizados. A área de estudo está localizada na região central do Estado do Ceará, no município de Quixeramobim, o qual possui uma geomorfologia cristalina característica do semiárido nordestino brasileiro. A bacia escolhida foi a do riacho Forquilha, localizada na bacia do rio Banabuiú, mostrada na Figura 5, dada a sua importância estratégica no abastecimento humano da região. A bacia do rio Banabuiú possui uma área de drenagem de 19.647 km², o que corresponde a 13,37% do território Cearense, sendo assim o principal tributário do Rio Jaguaribe. Seus afluentes pela margem esquerda são os rios Patu, Quixeramobim e Sitiá, já pela margem direita tem apenas o riacho Livramento. Esta bacia é composta por 12 municípios e possui uma capacidade de acumulação de águas superficiais de 2.755.909.000 bilhões de m³, possuindo no total 18 açudes públicos gerenciados pela COGERH – Gerência Regional de Quixeramobim (COGERH, 2017).

Figura 5 - Localização da Bacia Experimental do Riacho Forquilha



Fonte: Sirgas e adaptado por MOURA, 2017.

A bacia do riacho Forquilha tem uma área de 221 km², com uma altitude média de 315 m. Nesta bacia existem mais de 70 reservatórios superficiais, onde as capacidades variam

de 10^3 a $6,7 \cdot 10^6$ m³. Durante a estiagem, a maioria destes reservatórios secam. Além disso, dos 70 reservatórios, quatro possuem uma capacidade maior, garantindo assim a disponibilidade de água até mesmo durante o período anual de seca (BURTE, 2008). A vegetação presente na bacia é de tipo caatinga arbustiva bastante degradada devido à prática generalizada de queimadas visando o preparo das áreas de plantio de sequeiro. Os principais tipos de solo presente neste local são os solos bruno não cálcicos, vertisolos, planosolos e solos hidromórfos (BURTE, 2008). Existem nessa bacia 6 estações pluviométricas e 2 piezômetros e, por fim, no riacho do Algodão existem calhas e uma estação isotópica.

Já passaram cinco anos de precipitações abaixo da média histórica e, dos 153 açudes monitorados pela COGERH (2017), 123 estão abaixo de 30% da sua capacidade total. A bacia hidrográfica do açude Banabuiú apresenta apenas 2,31% da sua capacidade máxima. Dados confirmados pela visita à bacia do riacho Forquilha, onde a maioria dos açudes estavam completamente secos. Devido a este cenário de seca, foi possível a coleta de sedimentos em todos os açudes da bacia experimental e em quase toda a extensão de suas bacias hidráulicas.

De acordo com as análises realizadas por MOURA, 2017 as concentrações das diferentes frações de fósforo encontradas nos açudes estudados podem ser encontradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos sedimentos dos reservatórios estudados

Parâmetros	Lagoa Cercada		Carnaúba		Cachoeira	
	Valor	% de PT	Valor	% de PT	Valor	% de PT
pH	5,88	-	6,03	-	6,47	-
PT mg.kg ⁻¹	998,72	-	694,20	-	368,17	-
PM mg.kg ⁻¹	58,17	6%	11,96	2%	11,96	3%
PFeAl mg.kg ⁻¹	567,43	57%	177,74	26%	28,18	8%
Pca mg.kg ⁻¹	329,47	33%	421,9	61%	13,76	4%
Pre mg.kg ⁻¹	191,57	19%	59,71	9%	249,01	68%
PI mg.kg ⁻¹	1146,64	100%	671,31	97%	302,91	82%
PO mg.kg ⁻¹	0	0%	22,89	3%	65,26	18%

Fonte: MOURA, 2017.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

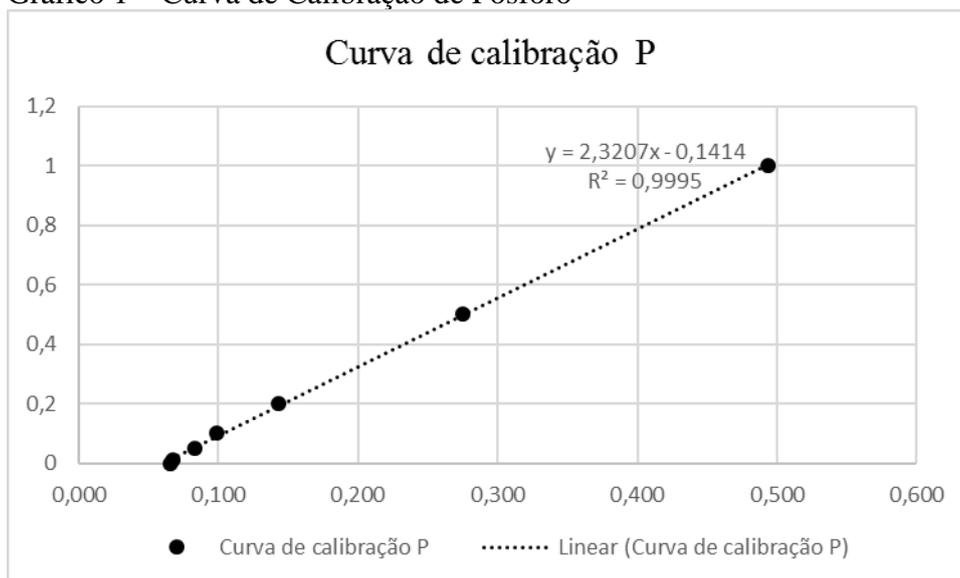
Foram realizadas análises com os sedimentos de três reservatórios: Lagoa Cercada (1), Cachoeira (4) e Carnaúba (6). Antes de serem preparados os microcosmos de cada reservatório, foi analisada as quantidades das respectivas frações de fósforo presentes nos sedimentos de cada reservatório de acordo com MOURA (2016). Além disso, a quantidade de fósforo total, pH, OD e MO foram analisados na água do açude Gavião, que foi utilizada para a montagem do microcosmos.

Após essas análises iniciais, os microcosmos foram montados. O microcosmo foi montado com 25 gramas do sedimento macerado sendo inserido dentro do jarro utilizado para a simulação e, em seguida, a 1600 mL da água do açude, sendo a água colocada de modo que o sedimento não revolvesse. Então, esperou-se um dia para que o sedimento se depositasse completamente ao fundo do microcosmos e iniciou-se a fase anóxica do experimento. Esta fase constituiu-se em borbulhar gás Nitrogênio durante meia hora todos os dias, de forma que o OD permanecesse em torno de 0,5. A verificação do OD foi feita por meio de uma sonda. Além disso, para que a condição anóxica fosse mantida, os reservatórios foram vedados, minimizando ao máximo o contato com o oxigênio presente no exterior dos jarros. Todos os dias em que foram realizadas análises de fósforo total, o pH de cada reservatório foi medido utilizando-se um pHmetro.

4.1 Curva de calibração

Antes de iniciar a etapa anóxica do experimento, foi feita a curva de calibração de fósforo de acordo com a metodologia proposta por (SILVA, 1990). Foi obtida a curva de calibração mostrada no Gráfico 1 com um limite de detecção de 0,067 nm ou 0,013 mg de fósforo/L.

Gráfico 1 – Curva de Calibração de Fósforo



Fonte: Autor.

4.2 Preparação das amostras

Após o início da fase anóxica, foram realizadas análises de fósforo total em duplicata três vezes por semana, utilizando-se a metodologia baseada em (SILVA, 1990). Para essa análise, foram pesadas 0,4 gramas de Persulfato de Amônio e estes foram colocados em um tubo de ensaio com tampa juntamente com 5mL de amostra de cada jarro em duplicata. Os tubos foram vedados e foram colocados para digerir por 30 minutos em uma placa aquecedora. Após este período, as amostras foram transferidas para béqueres para que a correção do pH fosse feita. Para isso, foram colocadas duas gotas de Fenolftaleína e, em seguida, as amostras foram tituladas com solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 6N até que ficassem na cor rosa. Finalmente, gotejou-se Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 5N até que a amostra voltasse à cor transparente. Após a neutralização do pH, as amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 10mL e avolumou-se com água destilada. Em seguida, as amostras foram despejadas de volta em seus respectivos béqueres.

4.3 Preparação do reagente combinado

Para preparar o reagente combinado, baseou-se na proporção utilizada por (SILVA, 1990). Onde para cada 100mL de reagente combinado é necessário 50 mL de H_2SO_4 ,

5 mL de Tartarato de Antimônio e Potássio, 15 mL de Molibdato de Amônia e 30 mL de Ácido Ascórbico. Onde esta solução é preparada com 0,088g de Ácido Áscorbico para cada 5 mL de água destilada. Em seguida, juntou-se todos os reagentes, na respectiva ordem citada, dentro de um béquer.

4.4 Análise de fósforo total

Para medir o fósforo total em cada amostra, foi colocado 1,6 ml do reagente combinado preparado anteriormente em cada amostra e esperou-se 20 minutos para que a reação ocorresse. Após esse período, utilizou-se o espectrofotômetro (Genesys 10S UV-IS ThermoScientific) para medir a absorvância de cada amostra no comprimento de onda de 880nm. Em seguida, os valores de absorvância obtidos foram inseridos na equação obtida da curva de calibração e, assim, foi obtida a concentração de fósforo total na água do microcosmo.

4.5 Fases analisadas

Após a estabilização dos valores da concentração de fósforo total na água, deu-se então início à fase óxica do experimento. Onde cada jarro foi ligado a uma bomba de aquário e deixou-se borbulhando continuamente, de forma que o OD permanecesse em torno de 4 ou 5. Após a estabilização da quantidade de fósforo total, deu-se como concluído o experimento do presente estudo.

4.6 Análise Estatística

Foi realizado o teste ANOVA utilizando-se o Microsoft Excel®. Por meio desta análise foi possível verificar se existe diferença significativa entre as médias dos níveis do fator ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

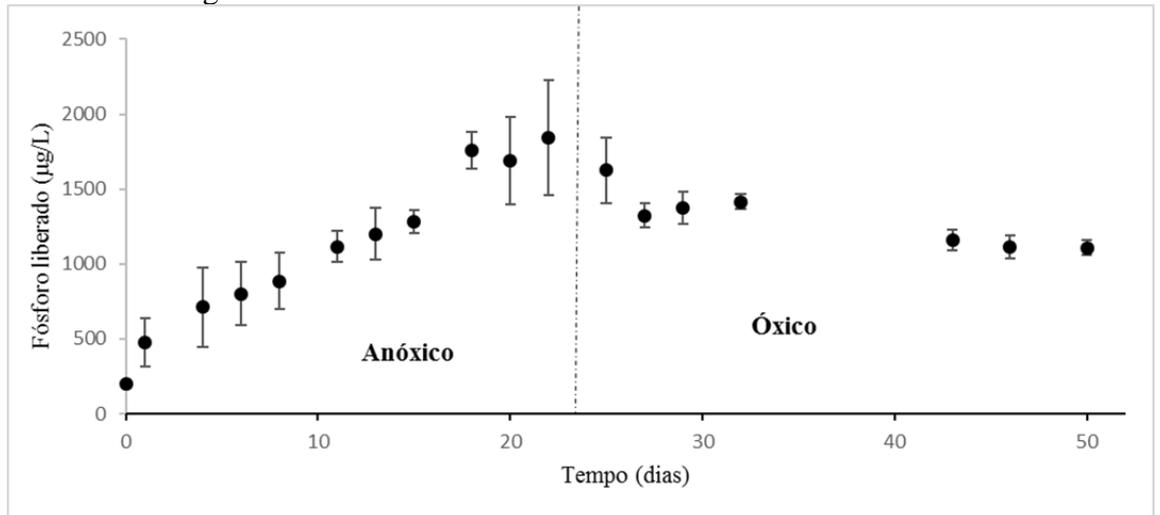
5.1 Potencial de liberação de fósforo total de cada fração presente no sedimento:

O pH da água utilizada para construir os microcosmos estavam neutros, o OD da água para o microcosmo ALC foi de $4,73 \text{ mgL}^{-1}$ já da água utilizada no Aca e ACar foi de $4,2 \text{ mgL}^{-1}$. Já o PT encontrado na água usada no ALC foi de $197,56 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ e no Aca e ACar foi de $183,64 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ (MOURA, 2017).

Pelo Gráfico 2 é possível observar que a concentração de fósforo total do ALC aumentou à medida que se avançou os dias de análise durante a fase anóxica, chegando à concentração máxima de $1842,36 \mu\text{gL}^{-1}$. Em seguida, durante a fase óxica nota-se que a concentração decresceu gradativamente até estabilizar em torno de $1108,44 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$. Pelo Gráfico 3 pode-se ver que o Aca não sofreu uma alteração na concentração de fósforo total na água tão grande quanto o do ALC. Durante a fase anóxica a concentração máxima observada foi de $255,58 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, já durante a fase óxica a concentração diminuiu um pouco, chegando à concentração mínima de $173,78 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ ao final desta fase. Já a o ACar comportou-se de forma intermediária quando comparado aos outros microcosmos. Um aumento gradativo na concentração de PT foi observado na água deste microcosmos, entretanto, o valor máximo observado foi de $976,74 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ estabilizando-se em torno desse valor. Já durante a fase óxica, o valor foi diminuindo gradativamente, assim como no ALC, sendo o microcosmo onde o valor observado ao final desta fase foi o mais próximo do valor observado no início da fase anóxica, chegando ao valor de $520,14 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$.

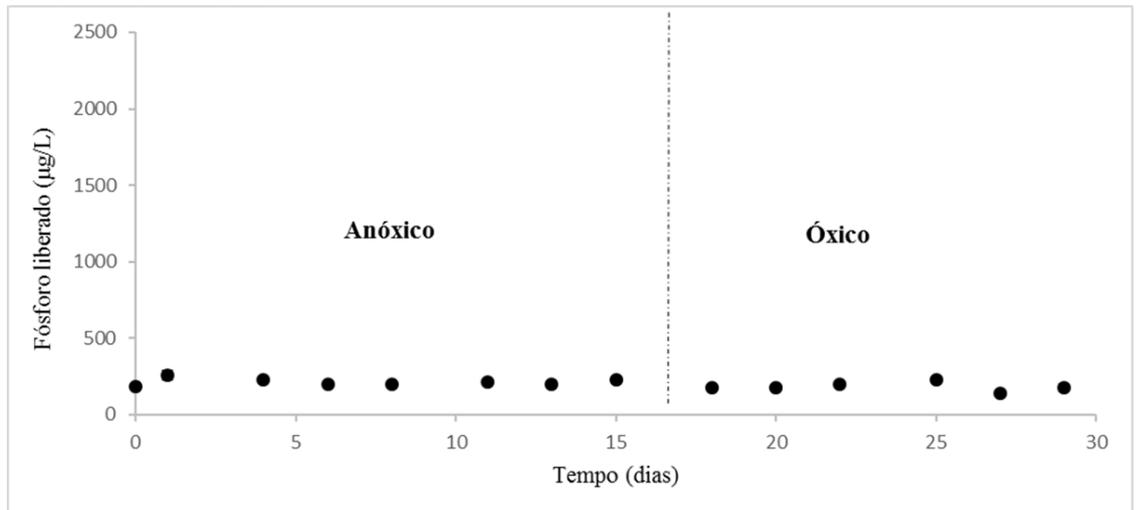
Como a maior liberação de fósforo do sedimento para a água ocorre sob condições anóxicas (JIANG et al., 2006), para comparar a influência das diferentes frações de fósforo na recarga interna dos reservatórios analisou-se as variações da concentração de fósforo na fase anóxica de cada microcosmo. A partir do Teste ANOVA realizado, foi possível verificar que os valores encontrados dos três microcosmos são significativamente diferentes entre si, tanto na fase anóxica quanto óxica ($p < 0,05$). Portanto, o microcosmo referente ao açude Lagoa Cercada (ALC) foi o que apresentou o maior aumento da concentração de fósforo total na água (Gráfico 2), já o que apresentou o menor aumento (Gráfico 3) foi o microcosmo do açude Cachoeira (Aca) e o do açude Carnaúba (ACar) foi o que ficou entre os dois (Gráfico 4).

Gráfico 2 – Comportamento da concentração de fósforo total no reservatório Lagoa Cercada



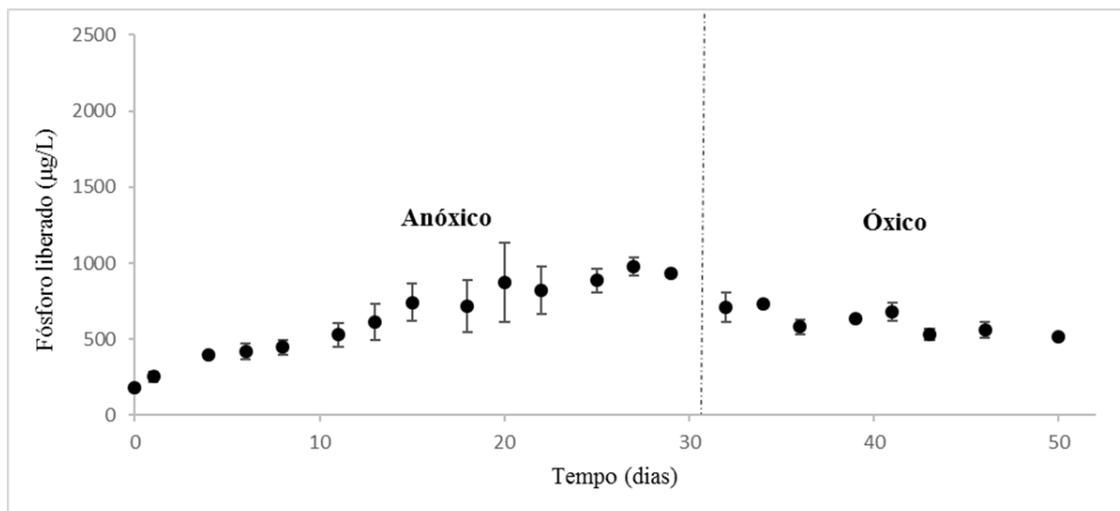
Fonte: Autor.

Gráfico 3 – Comportamento da concentração de fósforo total no reservatório Cachoeira



Fonte: Autor.

Gráfico 4 – Comportamento da concentração de fósforo total no reservatório Carnáuba



Fonte: Autor.

Sabendo-se que o sedimento do ALC, pela Tabela 2, é o que possui a maior concentração de fósforo ligado a ferro e alumínio quando comparado com os sedimentos de Aca e ACar, possuindo também uma concentração considerável de fósforo móvel e fósforo ligado a cálcio. Portanto, era esperado que no ALC houvesse o maior aumento de concentração de fósforo total na água durante a fase anóxica. Isso ocorre, segundo CONG et al (2014) porque o fósforo móvel, o fósforo orgânico e o fósforo ligado a Ferro são facilmente adsorvidos dos sedimentos e liberados para a coluna d'água. Além disso, para Williams et al (1980) a fração de fósforo ligado a ferro e alumínio possui potencial para ser liberada quando há mudança no OD, pH ou na temperatura da interface sedimento-água. Isso ocorre porque os íons Ferro, quando em condições anóxicas, se apresenta em sua forma reduzida (Fe^{2+}) resultando na liberação de fósforo (SMOLDERS et al., 2006). Portanto, os resultados obtidos em que o microcosmo do sedimento ALC apresentou o maior aumento na concentração de fósforo total na água está de acordo com o que foi observado em experimentos anteriores.

Como também mostrado na Tabela 2, a fração de fósforo mais encontrada no sedimento do ACar é de fósforo ligado a cálcio (61% da concentração de PT). Apesar de GOMEZ et al (1999) considerar esta fração de fósforo como de pequeno potencial móvel, PENG et al (2007) mostrou que ela é estável, porém pode ser liberado do sedimento sob condições ácidas. Entretanto, como durante o experimento o pH foi sempre mantido próximo à faixa da neutralidade, o fósforo ligado a cálcio possivelmente não foi consideravelmente liberado do sedimento. Pode-se supor que o aumento na concentração de fósforo total na água do microcosmo ACar foi devido à presença da fração de fósforo ligado à ferro e alumínio, pois apesar de estar presente neste sedimento, ela não supera a quantidade presente no

sedimento do ALC. Possuindo, assim, uma provável liberação intermediária de fósforo total para a água, se compara com os outros dois sedimentos.

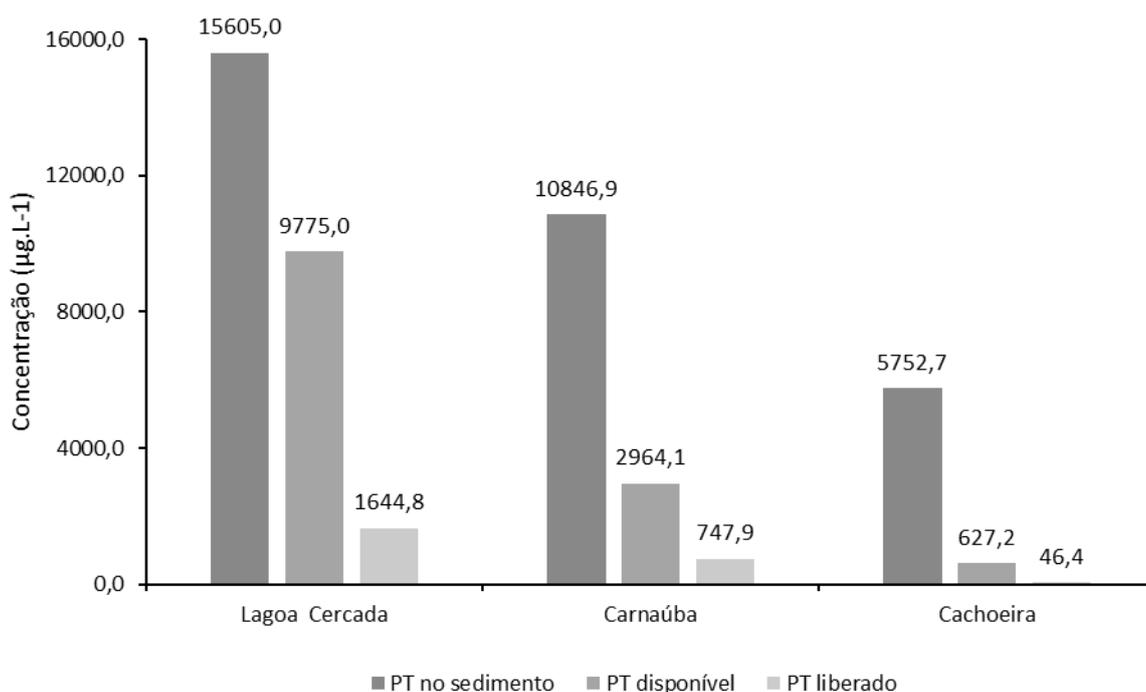
Para o Aca, pode-se verificar pela Tabela 2 que as duas frações de fósforo mais abundantes em seu sedimento é o fósforo residual (68% do PT) e o fósforo ligado a ferro e alumínio (8% do PT). Estando o fósforo ligado a ferro e alumínio em uma concentração bem inferior à dos outros dois sedimentos estudados. Viu-se pelo Gráfico 3 que o aumento da concentração de fósforo na água do Aca foi bem inferior ao dos outros dois microcosmos, isso pode ser explicado porque para Williams et al (1980) e para TING e APPAN (1996) o fósforo residual está fortemente estável e não está facilmente disponível para ser usado pelo ambiente ao seu redor. Além disso, para SPIVAKOV (1999) o fósforo residual também é uma fração não disponível em condições do ambiente. Portanto, os resultados obtidos de uma pequena liberação de fósforo total para a água do Aca estão de acordo com os experimentos e estudos realizados anteriormente.

BEUTEL, (2007) mostrou que a concentração de nutrientes sob condições óxicas era menor do que sob condições de anoxia. No experimento realizado, notou-se que nesta fase houve uma diminuição da concentração de PT na água dos microcosmos ALC e ACar, onde a variação foi mais acentuada no do reservatório ALC. De acordo com o que foi observado por YU et al. (2017), em condições óxicas a precipitação do fósforo ligado a ferro e alumínio foi favorecida. Além disso, LEHTORANTA e PITKANEN, (2003); RIVERA, (2003), também observaram que as condições de oxigênio interferem mais especificamente na liberação ou retenção de fósforo ligado a ferro e alumínio, já que o Ferro e o Alumínio são oxidados e, assim, precipitam para o sedimento do reservatório. KRAAL et al, (2009) encontrou que a oxidação do ferro causa a formação de oxi-hidróxidos de ferro e, com isso, aumenta a absorção de fósforo pelo sedimento, ocasionando um aumento na fração de fósforo ligado a ferro e alumínio e, possivelmente, o fósforo móvel. Segundo BEUTEL, (2003) a aeração do hipolímnio pode ser uma medida mitigadora para controlar a recarga interna de fósforo para a coluna d'água, pois em seus experimentos foi mostrado que sob condições anóxicas a concentração crescia, mas durante a aeração a ela decrescia e voltava para o estado inicial antes encontrado, sendo assim uma medida eficaz. Entretanto, neste trabalho as concentrações de fósforo não retornaram aos mesmos valores iniciais, porém, eles diminuíram consideravelmente nos microcosmos onde foram observados algum aumento durante a fase anóxica. Com isso, pode-se comprovar que a aeração do hipolímnio é eficaz na prevenção da recarga interna de fósforo em reservatórios.

5.2 Estimativa da quantidade de fósforo total liberada por cada sedimento

É possível estimar a quantidade de fósforo total liberada pelos sedimentos de cada microcosmo subtraindo-se a maior concentração de fósforo encontrada na água durante a fase anóxica da quantidade de fósforo total presente na água utilizada na montagem do microcosmo antes de entrar em contato com o sedimento. Além disso, pode-se comparar as quantidades de fósforo disponível com as de fósforo total dos sedimentos, assumindo-se que as frações disponíveis são a de fósforo ligado a ferro e alumínio e a de fósforo móvel (CONG et al., 2014). Os valores estimados da quantidade de fósforo total liberado dos sedimentos podem ser vistos no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Estimativa da quantidade de fósforo total liberada dos sedimentos para a coluna d'água



Fonte: Autor.

Por meio destes, pode-se confirmar como a fração de fósforo que, aparentemente, foi a mais disponível é a fração de fósforo ligado a ferro e alumínio. Já que houve uma maior liberação de fósforo total no Açude Lagoa Cercada. É importante observar que no sedimento do Açude Cachoeira houve uma liberação mínima, como esperado. Essa liberação pode ser atribuída à pequena quantidade de fósforo ligado a Ferro e Alumínio, ou então pode-se

assumir que a quantidade de PT na água permaneceu constante e o pequeno aumento pode ser atribuído a algum erro analítico.

6 CONCLUSÃO

Por meio desse trabalho foi possível analisar o comportamento das diferentes frações de fósforo total presentes nos sedimentos dos reservatórios Lagoa Cercada, Cachoeira e Carnaúba. Com essas análises é possível concluir que a fração de fósforo que se apresentou mais atuante na recarga interna dos reservatórios foi a fração de fósforo ligado a ferro e alumínio, já a fração menos disponível foi a de fósforo residual que era predominante no sedimento do reservatório Cachoeira.

Além disso, estimou-se a quantidade de fósforo total liberado do sedimento para a água. Sendo o que mais liberou PT o sedimento ALC, seguido do ACar e, por último, o ACa. Confirmando assim a hipótese de que a fração mais disponível é a de fósforo ligado a Ferro e Alumínio. Foi possível concluir também que em um ambiente óxico ocorre a precipitação do fósforo total e ele é restituído ao sedimento, diminuindo assim a concentração de fósforo total na coluna d'água.

Esses estudos podem ser utilizados no gerenciamento dos recursos hídricos do estado do Ceará, tornando possível prever quais corpos d'água têm o risco de se tornarem eutrofizados fazendo com que a companhia gestora de recursos hídricos do Estado possa tomar medidas preventivas para impedir o comprometimento do uso dos corpos d'água, tais como o aeração do hipolímnio.

Futuros estudos podem ser feitos analisando a quantidade de cada fração de fósforo nos sedimentos após o fim da fase anóxica, para confirmar se o aumento de fósforo total na água foi realmente vindo do sedimento e, além disso, se foram realmente as frações esperadas que voltaram para a coluna d'água.

REFERÊNCIAS

- AYDIN, I., AYDIN, F., SAYDUT, A., BAKIRDERE, E.G., HAMAMCI, C., 2010. **Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazidag, SE Anatolia, Turkey)**. *Microchem. J.* 96, 247–251.
- BEUTEL, M.W., (2003) **Hypolimnetic Anoxia and Sediment Oxygen Demand in California Drinking Water Reservoirs**, *Lake and Reservoir Management*, 19:3, 208-221, DOI: 10.1080/07438140309354086
- BEUTEL, M. W. et al. **Effects of aerobic and anaerobic conditions on P, N, Fe, Mn, and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake**. v. 42, p. 1953–1962, 2008.
- BORMANS, M., MAIER, H., BURCH, M., BAKER, P., 1997. **Temperature stratification in the lower River Murray, Australia: implication for cyanobacterial bloom development**. *Mar. Fresw. Res.* 48, 647-654.
- BUANUAM, J. et al. **On-line dynamic fractionation and automatic determination of inorganic phosphorus in environmental solid substrates exploiting sequential injection microcolumn extraction and flow injection analysis**. *Analytica Chimica Acta*, v. 570, n. 2, p. 224–231, 2006.
- BRADSHAW, C.J.A., SODHI, N.S., PEH, K.S.H., BROOK, B.W., 2007. **Global evidence that deforestation amplifies flood risk and severity in the developing world**. *Glob. Change Biol.* 13, 2379-2395.
- CARACO, N.F., CARACO, J. J., 2002. **Contrasting impacts of a native and alien macrophyte on dissolved oxygen in a large river**. *Ecol. Appl.* 12, 1496-1509.
- CHAPRA, S. C. ; RECKHOW, K. H. **Engineering approaches for lake management – Vol. 2 : Mechanistic Modeling**. Woburn: Butterworth Publishers, 1983.
- CONG, M. et al. **Phosphorus forms and distribution in Zhejiang coastal sediment in the East China Sea**. *International Journal of Sediment Research*, v. 29, n. 2, p. 278–284, 2014.
- CORRELL, D. L. **The role of phosphorous in the eutrofication of receiving waters : a Review**. *Journal of Environmental Quality*, V. 27, 1998.
- CRACA B. and BOLALEK J. 1998, **Forms of phosphorus in sediments from the Gulf of Gdansk**. *Applied Geochemistry*, Vol. 13, No. 27, pp. 319–327.
- ELER, M. N.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; SENHORINI, J. A.; SERAFIM, Z. D. R.; BUFON, A. G. M. **Avaliação do Impacto Ambiental de Pesque-pague na Bacia do Mogi-Guaçu**. In: I Congresso Estadual de Comitês de Bacias Hidrográficas. 2001, São Paulo. São Paulo. CHREA/USP, 2001.
- ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2ª Ed, 1998.

FORSBERG, C. (1998). **Which policies can stop large scale eutrophication?** *Water Science and Technology*, 37(3), 193-200. doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00070-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00070-5).

GOMES, J3sus de Lisboa; BARBIERI, Jos3 Carlos. **Gerenciamento de recursos h3dricos no Brasil e no Estado de S3o Paulo: um novo modelo de pol3tica p3blica.** *Cad. EBAPE.BR*, Rio de Janeiro , v. 2, n. 3, p. 01-21, Dec. 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S1679-39512004000300002>.

GOMEZ, E., DURILLON, C., ROFES, G., PICOT, B., 1999. **Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂, and loading influence.** *Water Res.* 33, 2437–2447.

GUNDUZ, B., AYDIN, F., AYDIN, I., CANDAN, H., 2011. **Study of phosphorus distribution in coastal surface sediment by sequential extraction procedure (NE Mediterranean Sea, Antalya-Turkey).** *Microchem. J.* 98, 72–76.

HIELTJES, A.H.M., LIJKLEMA, L., 1980. **Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments.** *J. Environ. Qual.* 9, 405–407.

HUA Z. Z., ZHU X. Q., and WANG X. R. 2000, **Study on bioavailability of *Selenastrum capricornutum* influenced by released phosphorus.** *Acta Scientiae Circumstantiate*, Vol. 25, No. 20, pp. 100–105.

HUANG, L. et al. **Laboratory study of phosphorus retention and release by eutrophic lake sediments: Modeling and implications for P release assessments.** *Ecological Engineering*, v. 95, p. 438–446, 2016.

JENSEN H. S., MORTENSEN P. B., ANDERSEN F. O., RASMUSSEN E., and JENSEN A. 1995, **Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark.** *Limnology and Oceanography*, Vol. 40, No. 5, pp. 908–917.

JIANG, X. et al. **Effects of oxygen on the release and distribution of phosphorus in the sediments under the light condition.** *Environmental Pollution*, v. 141, n. 3, p. 482–487, 2006.

KEMP, W.M., BOYNTON, W.R., ADOLF, J.E., BOESCH, D.F., BOICOURT, W.C., BRUSH, G., CORNWELL, J.C., FISHER, T.R., GLIBERT, P.M., HAGY, J.D., HARDING, L.W., HOUDE, E.D., KIMMEL, D.G., MILLER, W.D., NEWELL, R.I.E., ROMAN, M.R., SMITH, E.M., STEVENSON, J.C., 2005. **Eutrophication of Chesapeake Bay: historical trends and ecological interactions.** *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 303, 1-29.

KRAAL, P., SLOMP, C.P., FORSTER, A., KUYPERS, M.M.M., SLUIJS, A., 2009. **Pyrite oxidation during sample storage determines phosphorus fractionation in carbonate poor anoxic sediments.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3277–3290.

LEHTORANTA J. and PITKÄNEN H. 2003, **Binding of phosphate in sediment accumulation areas of the eastern Gulf of Finland, Baltic Sea.** *Hydrobiologia*, Vol. 492, No. 1–3, pp. 55–67.

LI, D.P., HUANG, Y., 2010. **Sedimentary phosphorus fractions and bioavailability as**

influenced by repeated sediment resuspension. *Ecol. Eng.* 36, 958–962.

LIU C., SUI J. Y., and WANG Z. Y. 2008, **Sediment load reduction in Chinese rivers.** *International Journal of Sediment Research*, Vol. 23, No. 1, pp. 44–55.

OZKUNDAKCI, D., HAMILTON, D.P., SCHOLES, P., 2010. **Effect of intensive catchment and in-lake restoration procedures on phosphorus concentrations in a eutrophic lake.** *Ecol. Eng.* 36, 396-405.

PAULA FILHO, F. J. **Distribuição e Partição Geoquímica de fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe/Ce.** Fortaleza-Ce, UFCE. Dissertação de Mestrado, 88p.,2004.

PAULA FILHO, F. J. DE; MOURA, M. C. S. DE; MARINS, R. V. **Phosphorus Geochemical Fractioning in Water and Sediment from Corrente River, Catchment, Parnaíba/PI.** *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 6, 2012.

PENG, J.F., WANG, B.Z., SONG, Y.H., YUAN, P., LIU, Z.H., 2007. **Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of a wastewater stabilization pond.** *Ecol. Eng.* 31, 92–97.

PENN, M. R. **The deposition, diagenesis and recycle of sedimentary phosphorous in a hypereutrophic lake.** PhD dissertation on Environmental Engineering at Michigan Technological University, 1994.

PEREIRA, R. S. **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos.** *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. IPH-UFRGS.* v.1, n.1. p.20-36. 2004. <http://www.abrh.org.br/informacoes/rerh.pdf>

PETTERSSON, K., BOSTRÖM, B., JACOBSEN, O.S., 1988. **Phosphorus in sediments speciation and analysis.** *Hydrobiologia* 170, 91–101.

RIVERA, E. A. C. **Modelo sistemático para compreender o processo de eutrofização em um reservatório de água.** Campinas-São Paulo, Curso Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 152p., 2003.

ROGERS, P. P. et al. (Ed.) **Water crisis: myth or reality?** London: Fundación Marcelino Botín, Taylor & Francis, 2006. 331p.

SMITH, V. H. & SCHINDLER, D. W. **Eutrophication science: where do we go from here?** *Trends in Ecology and Evolution* 24: 201-207. 2009.

SMOLDERS, A.J.P., LamERS, L.P.M., LUCASSEN, E.C.H.E.T., VAN DER VELDE, G., ROELOFS, J.G.M., 2006. **Internal eutrophication: how it works and what to do about it – a review.** *J. Chem. Ecol.* 22, 93–111.

SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; JEPPESEN, E. **Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes.** *Hydrobiologia*, v. 506–509, p. 135–145, 2003.

SPIVAKOV, B. YA.; MARYUTINA T. A.; MUNTAU, H. **Phosphorus speciation in water and sediments.** *Pure Appl. Chem. Great Britain*, v.71, p. 2161-2176, 1999.

SUN, S. ; HUANG, S. ; SUN, X. ; WEN, W. **Phosphorus fractions and its release in the sediments of Haihe River, China.** Journal of Environmental Sciences, V. 21, 291–295, 2009.

TING, D. S.; APPAN, A. **General characteristics and fractions of phosphorus in aquatic sediments of two tropical reservoirs.** Water Science and Technology, v. 34, n. 7–8–8 pt 4, p. 53–59, 1996.

TIYAPONGPATTANA, W. et al. **Sequential extraction of phosphorus in soil and sediment using a continuous-flow system.** Talanta, v. 62, n. 4, p. 765–771, 2004.

VEIGA, B. V. **Fatores intervenientes na dinâmica do fósforo em ambientes lenticos – Investigação sobre o reservatório de Alagados no estado do Paraná. Tese (Doutorado),** São Paulo, 2010, 112p.

WANG, S.; JIN, X. ; BU, Q. ; JIAO, L. ; WU, F. **Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 316, 245–252, 2011.

WANG, Z. ; LU, S. ; WU, D. ; CHEN, F. **Control of internal phosphorus loading in eutrophic lakes using lanthanum-modified zeolite.** Chemical Engineering Journal, V. 327, 505–513, 2017.

WETZEL, R. G. **Limnology, Lake and River Ecosystem.** San Diego: Academic Press, 3ª edição, 2001.

WILLIAMS, I. D. H., SHEAR, H. and THOMAS, R. L. (1980). **Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the great lakes.** Limnol. Oceanogr. 25, I-II.

XIANG, S. L. ; ZHOU, W. B. **Phosphorus forms and distribution in the sediments of Poyang Lake, China.** International Journal of Sediment Research, V. 26, No. 2, 230–238, 2011.

YU, J. et al. **Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface.** Science of the Total Environment, v. 592, p. 662–673, 2017.

ZHANG, K. ; CHENG, P. D. ; ZHONG, B. C. ; WANG, D. Z. **Total phosphorus release from bottom sediments in flowing water.** Journal of hydrodynamics, V. 24(4), 589-594, 2012.

ZHOU Q. X., GIBSON C. E., and ZHU Y. M. 2001, **Evaluation of phosphorus bioavailability in sediment of three contrasting lakes in China and the UK.** Chemosphere, Vol. 21, No. 42, pp. 221–225.

ZHU, Y. P.; ZHANG, H. P.; ZHAO, J. P. **Influence of the South-North water Diversion Project and the mitigation projects on the water quality of Han River.** Science of the Total Environment. v.406, n.1-2. p.57-68, 2008.

