

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA**

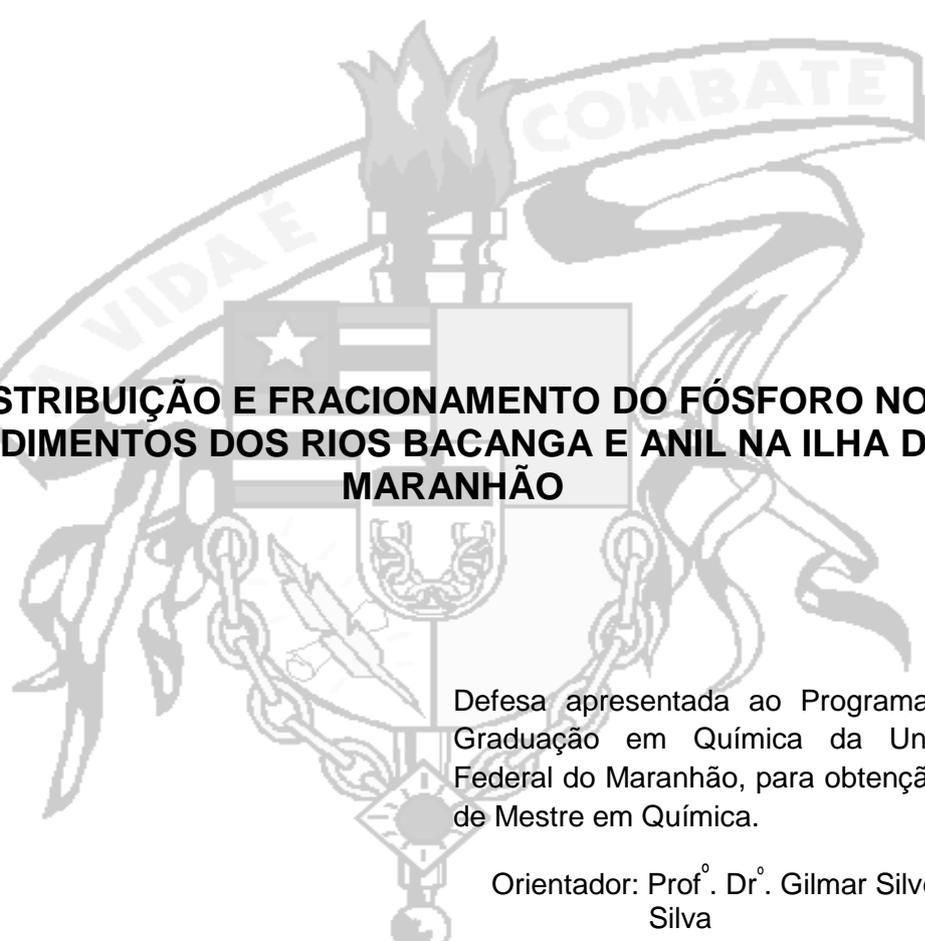


**MARIA DE LOURDES FERREIRA NUNES**

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DO FÓSFORO NOS  
SEDIMENTOS DOS RIOS BACANGA E ANIL NA ILHA DO  
MARANHÃO**

**SÃO LUÍS – MA  
2013**

MARIA DE LOURDES FERREIRA NUNES



**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DO FÓSFORO NOS  
SEDIMENTOS DOS RIOS BACANGA E ANIL NA ILHA DO  
MARANHÃO**

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Gilmar Silvério da  
Silva

São Luís  
2013

Nunes, Maria de Lourdes Ferreira.

Distribuição e fracionamento do fósforo nos sedimentos dos rios Bacanga e Anil na ilha do Maranhão / Maria de Lourdes Ferreira Nunes – São Luís, 2013.

97 f.

Impresso por computador (fotocópia).  
Orientador: Gilmar Silvério da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Extração química sequencial – Fósforo – água. 2.Sedimentos. I. Título.

CDU 543.064:661.15'2

**MARIA DE LOURDES FERREIRA NUNES**

**DISTRIBUIÇÃO DAS FRAÇÕES DO FÓSFORO NOS  
SEDIMENTOS DOS RIOS BACANGA E ANIL NA ILHA DO  
MARANHÃO**

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química, pela banca examinadora formada por:

Aprovada em:    /    / 2013

---

Prof.º Dr.º Gilmar Silvério da Silva (Orientador)  
Departamento de Química - IFMA

---

Prof.º Dr.º Júlio César Rodrigues Azevedo  
UTFPR - PR

---

Prof.º Dr.º Edmar Pereira Marques  
UFMA

*Em especial...*

*A **Deus** por ter me dado esta oportunidade de estudo, me abençoando e iluminando a cada momento desta jornada. Aos meus filhos por terem suportado minha ausência, além da ajuda prestada de diferentes formas para realização deste trabalho.*

*“E graças a Deus, que sempre nos faz triunfar em Cristo, e por meio de nós manifesta em todo o lugar a fragrância do seu conhecimento”. 2 Coríntios 2:14*

“Bons alunos aprendem a matemática numérica, alunos fascinantes vão além, aprendem a matemática da emoção, que não tem conta exata e que rompe a regra da lógica. Nessa matemática você só aprende a multiplicar quando aprende a dividir, só consegue ganhar quando aprende a perder, só consegue receber, quando aprende a se doar”.

(Augusto Cury)

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível se não houvesse a participação e colaboração de profissionais e amigos, que de forma direta ou indireta contribuíram para a execução do mesmo.

Em especial agradeço:

- A Deus, pelo dom da vida, saúde e paz;
- Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Gilmar Silvério da Silva, pela orientação, paciência, pelas valiosas informações e ensinamentos para a vida profissional e pessoal;
- A Coordenação do Programa de Pós – Graduação em Química pela motivação e disponibilização do Laboratório Central Analítica para realização das análises;
- Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra, pela disponibilização do Laboratório de Inorgânica;
- Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Nestor Everton Mendes Filho, pelas informações científicas;
- Ao Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Roberto S. Gallegos Olea pela compreensão e apoio profissional;
- A todos os professores que de forma direta ou indireta contribuíram para o meu crescimento científico;
- A Geysa Adriana Corrêa Ribeiro pelo apoio, sugestão e amizade;
- A Rita Carvalho de Sousa, pelo apoio nos momentos de angústias, de expectativas e de ansiedade;
- A Domingos Sergio Araújo Silva, por ter me auxiliado com os tratamentos dos dados experimentais.
- Aos meus familiares (Mãe, irmãos, Esposo e Filhos), que sempre transmitiram palavra de carinho, incentivo e força;
- Aos técnicos de laboratório e colegas do mestrado, que muito me ajudaram nos momentos que eu mais precisei, em especial: Paulo, Edla, Rivelino, Anderson, Edson, Kayni e Gláucia.
- E finalmente, a todos aqueles que não foram citados, mas contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

No presente estudo, foi determinado o estoque total de fósforo (TP) em sedimentos de rios Anil e Bacanga localizados na ilha do Maranhão. Além disso, com a finalidade de avaliar a labilidade de fósforo no sedimento, foi realizada a extração química sequencial de acordo com o protocolo da Comissão Europeia (normas, medidas e programa de testes). Os resultados do Rio Bacanga indicou concentrações de PT que variam de  $877,91 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $1466,44 \text{ mg Kg}^{-1}$ , o que permite classificar estes sedimentos em moderado a altamente poluído. A geoquímica da fração de fósforo inorgânico não apatítico (PINA) foi em média, 32% e a soma do fósforo orgânico (PO) e PINA, considerado fração lábil, apresentaram valores médios de 65%, indicando que a maior parte do fósforo tem um potencial de migrar para a água intersticial. Análise de componentes principais indicou que o PO é proporcional ao teor de matéria orgânica (MO) e que o silte e argila não apresentou bom relacionamento com frações de fósforo inorgânico apatítico (PIA) e fósforo inorgânico não apatítico (PINA) nos sedimentos. Os espectros de absorção no infravermelho revelaram a intensificação das bandas na região entre  $1200$  e  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , que apresenta uma grande quantidade de minerais. Com o objetivo de estudar a capacidade de sorção de P pelos sedimentos, foi realizado experimentos de adsorção. Os dados foram ajustados pela equação de Langmuir e Freundlich. Para cada experiência foi calculada a constante de velocidade (k), o coeficiente linear de determinação ( $R^2$ ) e a quantidade máxima de P adsorvido ( $Q_{\text{máx}}$ ). O modelo de Langmuir foi o mais adequado para descrever a adsorção de P nos sedimentos. Os sedimentos têm capacidade mais expressiva de adsorção de fosfato dentro dos parâmetros de isotermas, que podem atuar como um fator de mitigação contra a contribuição significativa de fósforo através de esgoto.

Palavras-chave: Sedimentos. Extração Química Sequencial. Adsorção. Fósforo.

## ABSTRACT

In the present study it was determined the total stock of phosphorus (PT) in sediments from Anil and Bacanga rivers located on Maranhão island. Additionally, with the aim of assessing the lability of phosphorus in the sediment, it was used sequential chemical extraction according to the protocol of the European Commission (Standards, Measurements and Testing Program). The results indicate PT concentrations ranging from 877.91 to 1466.44 mg. Kg<sup>-1</sup>, which allows classifying these sediments moderate to highly polluted. The geochemistry of inorganic phosphorus fraction non apatite (PINA) was in mean 32% and the sum of organic fractions (PO) and PINA, considered the greatest lability, showed mean values of 65%, indicating that most of the phosphorus has potential to migrate to interstitial water. Principal component analysis indicates that the PO is proportional to organic matter (OM) and that the silt and clay did not showed good relationship with the fractions PIA and PINA in different sediments. Infrared absorption spectra reveal the intensification of bands in the region between 1200 and 1800 cm<sup>-1</sup>, which features a large amount of minerals. Aiming to study the capacity of sediment P sorption was conducted adsorption experiments. Data were adjusted by Langmuir and Freundlich equation. For each batch experiment was calculated rate constant (k), the linear coefficient of determination (R<sup>2</sup>) and the maximum amount of P adsorbed (Q<sub>max</sub>). The Langmuir model was suitable to describe the adsorption of P in sediments, because this model showed better linear coefficient of determination (R<sup>2</sup>). The sediments have yet expressive capacity of phosphate adsorption within the parameters of adsorption isotherms, which can act as a mitigating factor against the significant contribution of phosphorus via raw sewage.

Keywords: Sediment. Sequential Extraction Chemistry. Adsorption. Phosphorus.

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Ocupação e uso do solo de bacias hidrográficas e seus efeitos antrópicos sobre o estado trófico das águas (LIMA, 2010).....	18
Figura 2: Reação de transferência de fósforo da solução para a fase sólida....	27
Figura 3: Relação entre pH do solo e disponibilidade de vários elementos (PÉREZ, Química na agricultura). ....	29
Figura 4: Fluxograma do resumo das frações do fósforo (CAVALCANTE, 1995). .....	32
Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção (RIBEIRO, 2012). ....	36
Figura 6: Bacias hidrográficas dos rios Bacanga e Anil na Ilha do Maranhão (Fragoso Junior, 2005). ....	43
Figura 7: Bacia hidrográfica do Rio Bacanga (www.maps.google.com.br) .....	44
Figura 8: Bacias hidrográficas do Rio Anil (www.maps.google.com.br).....	45
Figura 9: Pontos de coleta nos rios Bacanga (esquerda) e Anil (direita).....	47
Figura 10: Série de peneiras de abertura de malhas conhecidas e agitador (fonte: <a href="http://www.google.com.br/imgres">http://www.google.com.br/imgres</a> ). ....	48
Figura 11: Determinação da granulometria pelo método da pipetagem. ....	49
Figura 12: Fluxograma do resumo das análises de acordo com o protocolo empregado pela <i>European Commission</i> . ....	53
Figura 13: Curva de calibração para determinação de fósforo por espectrofotometria do Uv-Vis mediante o método do azul molibdênio .....	60
Figura 14: Distribuição das frações granulométricas de sedimentos dos rios Anil (PA), Bacanga (PB1, PB2, PBB1 a PBB5). ....	61
Figura 15: Fósforo total em mg kg <sup>-1</sup> em sedimento bruto. ....	63
Figura 16: Fósforo inorgânico em mg kg <sup>-1</sup> em sedimento bruto.....	65
Figura 17: Fósforo inorgânico não apatítico (PINA) em mg kg <sup>-1</sup> em sedimento bruto. ....	66
Figura 18: Fósforo inorgânico apatítico em mg kg <sup>-1</sup> em sedimento bruto. ....	67
Figura 19: Fósforo orgânico em mg kg <sup>-1</sup> em sedimento bruto.....	68
Figura 20: Demonstrativo percentual das frações PINA, PIA e PO em relação ao estoque total de fósforo.....	69
Figura 21: Distribuição de PINA por ponto de coleta.....	70
Figura 22: Pontos de coleta e seus respectivos pH em água. ....	70
Figura 23: Gráfico score para os dois primeiros componentes principais, PC1 x PC2 (esquerda). Gráfico de pesos para os dois componentes principais, PC1 e PC2 (direita). ....	74
Figura 24: Isotermas de adsorção de P do PB1 pela fração < 0,063 mm de sedimento. ....	75
Figura 25: Isotermas de adsorção de P do PB2 pela fração < 0,063 mm de sedimento. ....	75

<b>Figura 26: Isotermas de adsorção de P do PBB2 pela fração &lt; 0,063 mm de sedimento. ....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 27: Isotermas de adsorção de P do PA pela fração &lt; 0,063 mm de sedimento. ....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 28: Espectros de infravermelho dos sedimentos do Rio Anil. ....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 29: Espectros de infravermelho dos sedimentos dos afluentes do Rio Bacanga. ....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 30: Espectros de infravermelho dos sedimentos da barragem do Rio Bacanga. ....</b>	<b>81</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1: Frações de fósforo e seus significados.....</b>	<b>33</b>
<b>Tabela 2: Caracterização das bacias dos Rios Bacanga e Anil. ....</b>	<b>45</b>
<b>Tabela 3: Classificação do material pipetado de acordo com o tempo de sedimentação. ....</b>	<b>50</b>
<b>Tabela 4: Resultados dos testes com o PBB2.....</b>	<b>60</b>
<b>Tabela 5: Resumo do fracionamento do fósforo com fração granulométrica e pH. ....</b>	<b>71</b>
<b>Tabela 6: Relação de alguns trabalhos sobre fracionamento de fósforo.....</b>	<b>72</b>
<b>Tabela 7: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. ....</b>	<b>77</b>
<b>Tabela 8: Banda de estiramento sugerida por alguns autores para diferentes minerais em sedimentos.....</b>	<b>79</b>
<b>Tabela 9: Frequências de absorção de IV observadas nas amostras de sedimento dos rios Bacanga e Anil.....</b>	<b>82</b>

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CTC	Capacidade de troca catiônica
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IMESC	Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos.
MO	Matéria Orgânica
PA	Ponto do Rio Anil
PB1	Ponto Afluente do Rio Bacanga
PB2	Ponto Afluente do Rio Bacanga
PBB1	Ponto Barragem do Bacanga 1
PBB2	Ponto Barragem do Bacanga 2
PBB3	Ponto Barragem do Bacanga 3
PBB4	Ponto Barragem do Bacanga 4
PBB5	Ponto Barragem do Bacanga 5
PC	Componente Principal
PCA	Análise do Componente Principal
PI	Fósforo Inorgânico
PIA	Fósforo Inorgânico Apatítico
PINA	Fósforo Inorgânico Não Apatítico
PO	Fósforo Orgânico
PR	Fósforo Residual
PT	Fósforo Total

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
2.1	<b>Intemperismo</b> .....	<b>22</b>
2.2	<b>Importância ambiental do sedimento</b> .....	<b>25</b>
2.3	<b>Mecanismo de retenção e liberação de fósforo no sedimento</b> .....	<b>26</b>
2.4	<b>Influência do pH na disponibilidade do fósforo</b> .....	<b>28</b>
2.6	<b>Fração do fósforo no sedimento</b> .....	<b>30</b>
2.7	<b>Matéria orgânica</b> .....	<b>33</b>
2.8	<b>Adsorção</b> .....	<b>35</b>
2.8.1	Isotermas de adsorção.....	<b>35</b>
2.8.2	Isoterma de Langmuir .....	<b>36</b>
2.8.3	Isoterma de Freundlich .....	<b>37</b>
2.9	<b>Espectrometria Vibracional na Região do Infravermelho</b> .....	<b>37</b>
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>40</b>
3.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>40</b>
3.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>42</b>
4.1	<b>Caracterização do local de estudo</b> .....	<b>42</b>
4.1.1	Bacia do Bacanga.....	<b>43</b>
4.1.2	Bacia do Anil .....	<b>44</b>
4.2	<b>Amostragem de sedimentos</b> .....	<b>46</b>
4.3	<b>Granulometria dos sedimentos</b> .....	<b>48</b>
4.4	<b>Espectrofotometria de absorção molecular no Visível</b> .....	<b>50</b>
4.5	<b>Análise do fósforo</b> .....	<b>51</b>
4.6	<b>Fracionamento do fósforo no sedimento</b> .....	<b>51</b>
4.7	<b>Índice de poluição por fósforo</b> .....	<b>54</b>
4.8	<b>pH do sedimento</b> .....	<b>54</b>
4.9	<b>Análise estatística</b> .....	<b>54</b>
4.10	<b>Adsorção de fósforo</b> .....	<b>55</b>
4.11	<b>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio</b> .....	<b>57</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>

<b>5.1</b>	<b>Controle de qualidade dos resultados analíticos</b> .....	<b>59</b>
5.1.1	Curva Calibração .....	59
5.1.2	Precisão do método .....	60
<b>5.2</b>	<b>Granulometria</b> .....	<b>61</b>
<b>5.3</b>	<b>Distribuição espacial das frações de fósforo</b> .....	<b>62</b>
5.3.1	Distribuição espacial de Fósforo Total (PT): .....	62
5.3.2	Distribuição de Fósforo em Sedimento e na coluna de água.....	64
5.3.3	Distribuição espacial do Fósforo Inorgânico (PI):.....	64
5.3.4	Distribuição espacial do fósforo Inorgânico não apatítico (PINA). .....	65
5.3.5	Distribuição espacial do fósforo inorgânico apatítico (PIA). .....	66
5.3.6	Distribuição espacial do fósforo orgânico (PO): .....	67
<b>5.4</b>	<b>Potencial hidrogeniônico (pH) nos sedimentos superficiais</b> . .....	<b>70</b>
<b>5.5</b>	<b>Distribuição e partição geoquímica de fósforo como indicadores ambientais</b> . .....	<b>72</b>
<b>5.6</b>	<b>Análise do Componente Principal (PCA)</b> .....	<b>73</b>
<b>5.7</b>	<b>Isotermas de Adsorção</b> .....	<b>74</b>
<b>5.8</b>	<b>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</b> .....	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>89</b>

# *Capítulo 1*



# *INTRODUÇÃO*

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, em virtude do acelerado crescimento urbano- industrial das cidades, tem aumentado substancialmente o aporte de cargas poluentes para os ecossistemas aquáticos costeiros, como lagoas, lagos e estuários, que são ecossistemas de grande relevância para a manutenção de diversas espécies de animais e plantas.

Os estuários servem como filtros de materiais continentais, atuando como zonas de deposição para alguns compostos químicos (NÜRNBERG, 1984). No entanto, é importante salientar que estes podem não ser depósitos definitivos, “em virtude de alterações geoquímicas do meio sedimentar ou aquático, como resposta a processos erosivos que resultam em remobilizações dos materiais depositados” (DYER, 1997). Dentre estes materiais, encontra-se o fósforo que é um nutriente essencial para todas as formas de vida na Terra. Esta importância deve-se à participação deste elemento em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, envolvendo material genético (DNA, RNA), transferência de energia (ATP), e no suporte estrutural de organismos providos de membranas (fosfolípidios) e ossos (biomineral hidroxiapatita) (RUTTENBERG, 2005).

Todos os estudos sobre comportamento biogeoquímico do fósforo citados por este trabalho, tem mostrado que o homem está interferindo no ciclo desse elemento através de ações como desmatamento, mau uso dos solos, lançamento de efluentes urbanos, industriais e agrícolas que são transportados para o ambiente aquático. Isso contribui para um aumento deste constituinte nos rios e lagos, desequilibrando o seu ciclo geoquímico (MARINS, 2007).

O fósforo para o organismo humano é tóxico em doses elevadas, podendo em concentrações superiores a  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  ser letal para os humanos (RIBEIRO, 2006).

Nos solos e sedimentos, geralmente o fósforo está na forma de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) ligado a um cátion em compostos inorgânicos insolúveis como, fosfato de cálcio simples  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , fosfato de alumínio  $\text{AlPO}_4$ , fosfato férrico  $\text{FePO}_4$ , e o fosfato misto,  $\text{CaF}_2.3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , denominado apatita, ou como componente de moléculas orgânicas (MENDES FILHO, 2009).

O enriquecimento das águas superficiais com P e N através de fontes pontuais e difusas pode conduzir a um desequilíbrio entre produção e consumo de biomassa, gerando condições prejudiciais ao corpo aquático. As fontes de poluição pontuais (localizadas) ocorrem quando a carga poluidora é lançada nos corpos aquáticos, sendo sua vazão e concentração conhecidas, como é o caso como é o caso das tubulações emissárias de esgotos domésticos e industriais. Por sua vez, as fontes difusas se caracterizam pela carga poluidora ser gerada em áreas extensas, alcançando um corpo d'água de modo disperso, não se determinando um ponto específico de introdução, como por exemplo, as águas do escoamento superficial ou de infiltração. Com relação à poluição das águas superficiais por cargas difusas, ela pode ter natureza urbana ou rural. Em áreas urbanas, a poluição difusa tem composição complexa e pode conter metais, óleos e sólidos, constituindo-se numa fonte de poluição tanto maior quanto mais deficiente for a coleta de esgotos ou mesmo a limpeza pública. Já na área rural, "a poluição difusa é devido em grande parte à drenagem de precipitações pluviométricas a partir de solos agrícolas e ao fluxo de retorno da irrigação, sendo associada aos sedimentos (carreados quando há erosão do solo), aos nutrientes (nitrogênio e fósforo) e aos defensivos agrícolas" (MANSOR, 2005).

Cada uma das fontes de poluição citadas determina certo grau de poluição no corpo hídrico atingido, que é mensurado através de características físicas, químicas e biológicas das impurezas existentes, que, por sua vez, são identificadas por parâmetros de qualidade das águas (físico, químico e biológico). De uma maneira geral, as características físicas são analisadas sob o ponto de vista de sólidos (suspensos, coloidais e dissolvidos na água), gases e temperatura. As características químicas, nos aspectos de substâncias orgânicas e inorgânicas e as biológicas sob o ponto de vista da vida animal, vegetal e organismos unicelulares (PEREIRA, 2004).

Segundo Melo (1998), a evolução da contaminação de um lago ou reservatório está associada ao uso e ocupação do solo predominante na bacia hidrográfica. De um modo geral, a ocupação por matas e florestas representa uma baixa carga de fósforo, baixa concentração de algas e pouco assoreamento no lago ou reservatório como podemos observar na Figura 1. Os nutrientes provenientes do decaimento da vegetação se dissolvem pelo solo, que tem alta capacidade de

## Introdução

infiltração, e são absorvidos pelas raízes das plantas, permanecendo em equilíbrio o ecossistema.

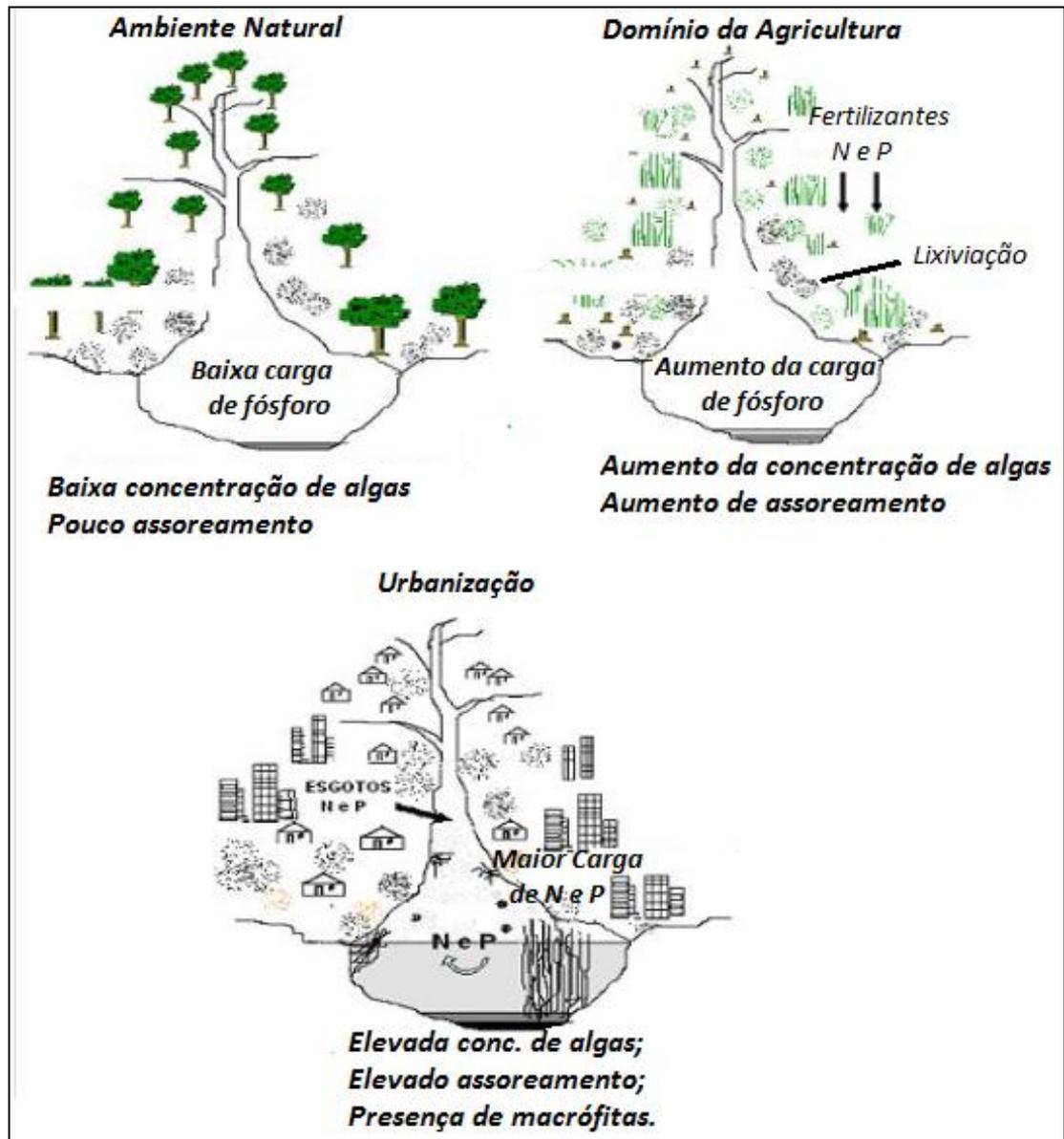


Figura 1: Ocupação e uso do solo de bacias hidrográficas e seus efeitos antrópicos sobre o estado trófico das águas (LIMA, 2010).

No processo de deterioração de um corpo d'água "a ocupação agrícola representa usualmente uma etapa intermediária, proporcionando um aumento da carga de fósforo, da concentração de algas e do assoreamento no lago ou reservatório" (MANSOR, 2005). Neste caso, para compensar o desequilíbrio do ecossistema pela retirada da vegetação, e tornar a agricultura mais intensiva, são

## Introdução

---

adicionadas elevadas quantias de fertilizantes, frequentemente superiores à capacidade de assimilação dos vegetais (LIMA, 2010).

A substituição das matas e florestas por vegetais agricultáveis e o tipo de manejo adotado pode causar também uma redução da capacidade de infiltração do solo, e conseqüentemente um aumento do escoamento superficial que tende a causar erosão, carregando os nutrientes adicionados em excesso nas agriculturas para os corpos d'água.

A ocupação urbana representa normalmente a etapa mais avançada em termos de promoção da deterioração de um corpo d'água. O maior fator de deterioração está associado aos esgotos oriundos das atividades urbanas, nos quais contêm nitrogênio e fósforo presentes nas fezes e urina, nos restos de alimentos, nos detergentes e outros subprodutos das atividades humanas. Há, portanto, uma grande elevação do aporte de N e P nos lagos e rios, trazendo, em decorrência, uma elevação nas populações de algas e outras plantas. Esse problema ambiental, somados a outros aspectos socioeconômicos, têm impactado seriamente nos recursos hídricos da ilha do Maranhão, o que já se reflete em profundo desequilíbrio ecológico (FONSECA, 2010).

A cidade de São Luís, capital do Estado do Maranhão, com uma população de 1.014.837 habitantes (IBGE Censo demográfico 2010), possui uma vazão média de esgoto doméstico coletado equivalente a 499 L/s não atingindo 10% da capacidade de tratamento de esgoto em São Luís (PMISB, 2011). Como toda cidade situada às margens de rios, mar, etc., a quase totalidade do esgoto doméstico produzido é lançado diretamente nos rios que circundam a cidade, sem qualquer tratamento prévio, logo, pode-se afirmar que atualmente aproximadamente 90% dos esgotos lançados no meio ambiente, não recebem tratamento adequado. Um dos principais corpos receptores desses efluentes domésticos é o Rio Bacanga, localizado na parte ocidental da Ilha de São Luís, que juntamente com seus afluentes formam o estuário do Bacanga, um estuário tipicamente urbano, muito rico em manguezais e águas, locais de onde provêm alimentos (pesca artesanal) e parte do suplemento hídrico para a capital e para a população ribeirinha (UFMA/LABOHIDRO, 1998). Outro sistema hídrico de grande importância para bacia hidrográfica de São Luís é o Rio Anil. Este rio marcou o início da colonização e o desenvolvimento do estado. Ao longo dos anos em função do aumento da

## ***Introdução***

---

urbanização e da industrialização, todo seu curso vem sofrendo gravemente com a contaminação, assoreamento, desmatamento de suas margens e poluição da nascente. Observa-se que a população ao longo do Rio Anil, geralmente são pessoas que migraram da zona rural e que ainda mantém hábitos extrativistas, no qual podemos identificar muitos bairros localizados às margens do rio com características rurais (CARIDADE & SANTOS, 2007).

Essas crescentes atividades urbanas nas bacias dos Rios Bacanga e Anil levam a um aumento dos nutrientes em suas águas e a destruição das suas matas ciliares. Intervenções como o represamento do Rio Bacanga modificou drasticamente a dinâmica dos poluentes de ambientes lóticos para lênticos, aumentando a suscetibilidade a um excesso de nutrientes (FRAGOSO JUNIOR, 2007). Adicionalmente, o aporte de nutrientes na Baía de São Marcos e a presença de salinidade são fatores que modificam a especiação do fósforo nesses sistemas aquáticos estuarinos, o que demanda uma compreensão mais detalhada da qualidade dessas águas.

## *Capítulo 2*



# *REVISÃO DA LITERATURA*

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Intemperismo

Em geologia, chama-se sedimento ao detrito rochoso resultante da erosão, da precipitação química a partir de oceanos, vales, rios ou biológica (gerados por organismos vivos ou mortos), depositado na superfície da Terra em camadas de partículas soltas quando diminui a energia do fluido que o transporta: água, gelo ou vento (SUGUIO, 2003). Sedimento é o resultado da intemperização de rochas ou da precipitação de compostos químicos. O intemperismo consiste na desintegração das rochas que pode ser total ou parcial e pode se dar de vários modos, pelos agentes químicos, físicos e biológicos (SUGUIO, 2003). Esta alteração produz materiais de tamanho menores incluindo as frações areia, silte e argila e também seixos e fragmentos maiores de rochas, compondo as camadas de materiais que se denominam de regolito, saprolito ou de sedimentos, conseqüentemente passando por uma dissolução de partículas minerais, íons e moléculas.

Esse processo é iniciado por processo físico que quebram a rocha mãe em pequenos fragmentos, de tal modo que ocorre redução granulométrica e aumento de superfície, ocorrendo em seguida o intemperismo químico, o qual ocorre completa mudança nas propriedades físicas e químicas por uma hidratação dissolução, oxidação/ redução e hidrólise (Reação 1 a 4), que varia conforme o tipo de rocha (BERBEL, 2008).

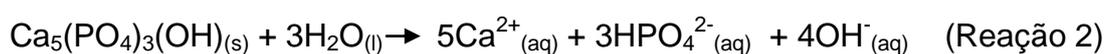
- Hidratação: Entrada de H<sub>2</sub>O na estrutura dos minerais.



Anidrita

Gipsita

- Dissolução: É a dissolução de substâncias e minerais componentes das rochas (lixiviação).





Um lago ou um rio eutrofizado, apresenta uma elevada proliferação de fitoplâncton, com conseqüente incremento na produção de matéria orgânica. As algas que compõem o fitoplâncton possuem um ciclo curto de vida; assim, grandes quantidades de algas morrem em um espaço de tempo muito curto. Esse material orgânico proveniente das algas mortas provoca o crescimento de organismos decompositores aeróbios, que, ao realizarem a decomposição, consomem todo o oxigênio dissolvido na água. Esse consumo provoca a morte de todos os seres aeróbios (ex.: peixes), contribuindo ainda mais para o aumento da quantidade de matéria orgânica a ser decomposta. Como não há mais oxigênio, os organismos decompositores que se desenvolvem são anaeróbios, que lançam uma quantidade muito grande de toxinas como sulfetos, amônia, metano etc, alterando totalmente as propriedades químicas do meio aquático, inviabilizando todas as formas de vida (MACEDO, 2010). Portanto, o processo de eutrofização compromete a qualidade da água de várias maneiras, como através do aumento de pH, turbidez, liberação de amônia e metano, produção de espumas e proliferação de algas, que podem liberar substâncias capazes de conferir odor desagradável ou tóxico, impossibilitando seu consumo por animais superiores. Quanto ao nível de trofia podemos classificar os ecossistemas em (LIMA, 2010):

- Oligotrófico: Corpos de água limpos, de baixa produtividade, em que não ocorrem interferências indesejáveis sobre os usos da água;
- Mesotrófico: Corpos de água com produtividade intermediária, com possíveis implicações sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis na maioria dos casos;
- Eutrófico: Corpos de água com alta produtividade em relação às condições naturais, de baixa transparência, em geral, afetados por atividades antrópicas, em que ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água e interferências nos seus múltiplos usos;
- Hipereutrófico: Corpos de água afetados significativamente pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, com comprometimento acentuado nos seus usos, podendo inclusive estar associados a episódios de florações de algas e de mortandade de peixes e causar conseqüências indesejáveis sobre as atividades pecuárias nas regiões ribeirinhas.

## 2.2 Importância ambiental do sedimento

No Brasil o estudo dos sedimentos tem grande importância por causa de interferências antrópicas, como por exemplo, mau uso do solo, causando diversos problemas pela erosão, transporte de sedimentos nos rios, depósitos em locais indesejáveis e assoreamento das barragens. O sedimento é um compartimento importante no estuário, pois reflete todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático desempenhando um papel de destaque na dinâmica funcional do meio, “participando de processos internos que incluem a sedimentação, ciclagem de nutrientes e decomposição da matéria orgânica, podendo ainda armazenar informações sobre as formas e uso da bacia de drenagem através do estudo do ciclo geoquímico dos elementos” (FAIRBRIDGE, 1989). É a acumulação de compostos, o torna mais importante na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos (MENDES FILHO, 2009).

De um modo geral, os sedimentos são compostos por partículas inconsolidadas que variam muito em composição química, tamanho de partículas, origem, taxa de sedimentação e distribuição geográfica e podem ser classificados, segundo Liebes, (2003) como:

- a) Sedimentos Litogênicos: derivam do intemperismo de rochas continentais transportadas para os oceanos através dos rios, glaciares e vento.
- b) Sedimentos Autogênicos: formados pela precipitação dos solutos a partir da água do mar, como os óxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Os organismos marinhos podem auxiliar na precipitação de muitos desses minerais, de forma indireta. Um exemplo é a constituição carbonática das carapaças.
- c) Sedimento Biogênico: são constituídos de fragmentos de conchas produzidos pelos organismos. Entre os minerais encontram-se o calcário, o silicato e o fosfato, originalmente utilizados por organismos marinhos na síntese de componentes estruturais como conchas, ossos e exoesqueletos.

Segundo Boers *et al.* (1998), a retenção de nutrientes em ecossistemas aquáticos se inicia com a deposição de compostos em forma de partículas no

sedimento. Três fatores parecem ser cruciais para a retenção do fósforo no sedimento:

- ✓ Velocidade de deposição;
- ✓ Transformação dos compostos de fósforo na camada superficial do sedimento;
- ✓ Imobilização de compostos de fósforo nas camadas mais profundas do sedimento.

A dinâmica da disponibilidade de fósforo na água ocorre em função dos processos físico-químicos de adsorção e dessorção, os quais controlam as transformações do fósforo particulado dos sedimentos no fósforo solúvel e vice-versa.

### **2.3 Mecanismo de retenção e liberação de fósforo no sedimento**

Grande parte dos solos brasileiros é intemperizado e vários são os atributos que podem influenciar a adsorção de fósforo, sendo os principais: o tipo e teor de argila, de colóides amorfos e de matéria orgânica (VALLADARES, 2003). Em se tratando de matéria orgânica o papel desempenhado é ambivalente, já que ela tanto pode adsorver o fósforo como também bloquear os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio (SANYAL e DE DATTA, 1991).

A transferência de P da solução para a fase sólida (Figura 2), na qual este elemento está mais estável é intensa por meio do processo de adsorção química ou específica com óxidos de Fe e Al, em que os grupos  $\text{OH}^-$  e  $-\text{OH}_2^+$  ligados monocordenadamente ao metal (Fe ou Al) são trocados pelo fosfato (PARFITT, 1978).

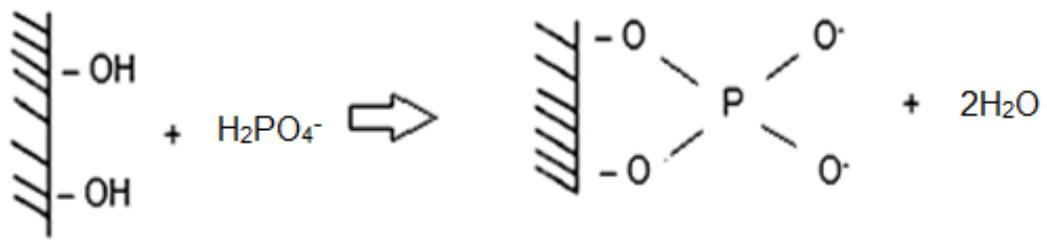


Figura 2: Reação de transferência de fósforo da solução para a fase sólida.

De acordo com Schwertmann & Taylor (1989), os óxidos de Fe são os colóides inorgânicos mais eficazes na adsorção do P, pois a atração dos prótons pelo oxigênio do grupo funcional é muito forte, facilitando o processo de troca de ligantes.

A liberação do íon fosfato do sedimento depende do estado de oxidação do ferro  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  podem formar hidróxidos insolúveis que possuem grande capacidade de imobilizar íons fosfatos, enquanto os íons  $\text{Fe}^{2+}$  não formam hidróxidos insolúveis e permanecem em solução. No segundo caso o ferro pode combinar-se com enxofre para formar sulfetos de ferro ( $\text{FeS}$ ) através de uma oxidação, progredindo para pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A redução é um processo oposto ao da oxidação e ocorre em ambientes subaquosos anaeróbicos, isto é, pobres ou praticamente isentos de oxigênio. Com a disponibilidade de  $\text{Fe}^{+2}$  no meio aquático ocorre conseqüentemente a liberação de fosfato que antes se encontrava ligado ao óxido-hidróxido de ferro.

Assim, para lagos em que predominam condições de oxidação e pH neutro ou levemente ácido, grande parte dos íons ferro presentes está na forma oxidada e insolúvel, podendo absorver espécies fosfatadas ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) em sua superfície, precipitando-o no sedimento (ESTEVEZ, 1988).

O manganês, cálcio e magnésio apresentam uma dinâmica similar ao do ferro e alumínio referente à disponibilidade de fósforo coluna/sedimento que formam precipitados solúveis oriundos de cátions bivalentes ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Os íons metálicos, em suas formas oxidadas, se caracterizam por baixa solubilidade e formam precipitados ou complexos que apresentam forte capacidade de adsorver espécies fosfatadas:  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (SPIVAKOV, 1999).

Uma das maneiras de estudar o fenômeno de adsorção é a partir do uso de isotermas, as quais descrevem quantitativamente a adsorção de solutos à

superfície de sólidos, sob condições constantes de temperatura e pressão, mostrando a quantidade adsorvida em função de uma concentração de equilíbrio (LOPEZ, 1996).

#### **2.4 Influência do pH na disponibilidade do fósforo**

Os valores de pH variam muito de um ambiente para outro, pois rios ou lagos que recebem grande quantidade de matéria orgânica geralmente apresentam-se ácidos. Já os que possuem carbonatos ou bicarbonatos dissolvidos em suas águas são ligeiramente alcalinos. Naturalmente, nesses casos, o pH reflete o tipo de solo pelo qual a água percorre. Para ambientes aquáticos presentes em locais que tenham, por exemplo, boa quantidade de carbonato de cálcio em sua composição apresenta-se alcalino ou ligeiramente alcalino, no entanto, as comunidades aquáticas podem interferir no valor de pH. Geralmente, um pH muito ácido ou muito alcalino está associado à presença de despejos industriais em corpos aquáticos (LIMA, 2010).

Um alto valor de pH na coluna d'água é gerado na atividade fotossintética, retirando-se o  $\text{CO}_2$  do meio, alterando o equilíbrio  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , resultando valores de pH mais altos, em torno de 10 ou acima, dependendo, evidentemente do nível trófico, época do ano e outros fatores. Em ambientes de 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 (RIVERA, 2003). A ciclagem do fósforo, como também todos os elementos são fortemente influenciadas pelo pH, como podemos ver na Figura 3.

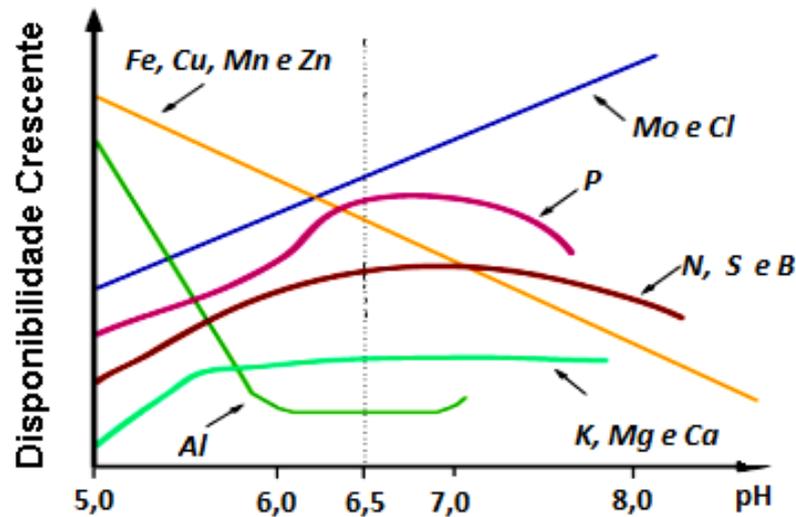


Figura 3: Relação entre pH do solo e disponibilidade de vários elementos (PÉREZ, Química na agricultura).

## 2.5 Labilidade do fósforo entre sedimento e a coluna d'água

### 2.5.1 Retenção de Fósforo no Sedimento

A retenção de nutrientes em ecossistemas aquáticos se inicia com a deposição de compostos em forma de partículas no sedimento (BOERS *et al.*, 1998). A composição mineral do meio influi fortemente na capacidade dos sedimentos de absorver e reter o fosfato. A presença de íons ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos, carbonatos, além do pH e das condições de oxi-redução no meio, interferem na precipitação e imobilização dos fosfatos no ambiente aquático. Os íons do elemento ferro exercem o papel mais importante. A ação dos íons de ferro depende do seu estado de oxidação, que depende da concentração de oxigênio e do pH do meio (RIVERA, 2003).

Segundo Frazen (2009) as condições de pH normalmente verificadas em águas naturais se situam em torno da neutralidade e tendem a ser ligeiramente ácidas, favorecendo a formação de complexos entre  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ . Esta mesma autora considera que a precipitação de  $\text{PO}_4^{3-}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e a adsorção de  $\text{PO}_4^{3-}$  em polifosfatos em óxidos e hidróxidos provavelmente constituem os principais mecanismos responsáveis pela retenção de fósforo nos sedimentos.

### 2.5.2 Liberação de Fósforo do Sedimento

A liberação do íon fosfato para a coluna d'água ocorre mais facilmente em condições de baixas concentrações de oxigênio e, sobretudo em anaerobiose, condição esta, observada frequentemente em valores de potencial de oxi-redução muito negativos. Estas características são frequentemente encontradas na parte inferior da coluna d'água, especialmente quando esta se encontra estratificada termicamente e o íon ferro encontra-se na forma reduzida ( $\text{Fe}^{2+}$ , ferroso). Nestas condições não ocorre precipitação de fosfato pelo ferro permanecendo, portanto, solúvel (RIVERA, 2003 *apud* ESTEVES, 1998).

A concentração de oxigênio da água de contato (água sobre o sedimento) influencia diretamente o ciclo do fósforo no sedimento. Desta forma, zona mais fria na região inferior do lago aeróbio, o fosfato seria precipitado, enquanto que em anaeróbio este seria liberado para a coluna d'água (RIVERA, 2003).

### 2.6 Fração do fósforo no sedimento.

A determinação da concentração total de fósforo nos sedimentos não oferece maiores detalhes sobre os processos biogeoquímicos que envolvem a deposição do fósforo. A partição geoquímica do fósforo total em inorgânica e orgânica, bem como a percentagem destas frações, oferece um perfil mais completo da dinâmica do elemento no ecossistema estuarino sedimentar.

A fração orgânica de fósforo encontrada em sedimentos estuarinos é resultado da contribuição de diferentes fontes naturais; sua variabilidade de composição dificulta a identificação e quantificação de seus constituintes. Além disto, o fósforo orgânico é constantemente modificado em sua essência pelos processos de degradação em trânsito na interface água/sedimento.

A fração orgânica é a forma de fosfato que está vinculada ao tecido animal ou vegetal (fosfatos ligados organicamente), formado principalmente por processos biológicos. Isso implica dizer que dejetos de animais, esgotos domésticos e restos de alimentos contribuem para o acúmulo de P orgânico no meio aquático.

Também pode ser formado a partir de ortofosfato (devido aos processos biológicos), ou como resultado da quebra de pesticidas orgânicos que contém compostos fosfatados. Os compostos húmicos podem adsorver quantidades consideráveis de P pela complexação e quelação envolvendo íons como ferro, alumínio, cálcio e outros íons metálicos (LEVESQUE & SCHINITZER, 1967).

Em sistemas com predomínio de agricultura, o fósforo de origem antrópica pode ser encontrado principalmente nas formas inorgânicas, devido ao uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos, como o diidrogenofosfato de cálcio  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , altamente solúvel em água, ou pelas emissões de efluentes urbanos, que contêm polifosfatos dos produtos de limpeza e esgotamentos sanitários não tratados. Com isso, a quantidade de P adicionada pode ultrapassar a capacidade de adsorção dos solos, e resultar no seu transporte para águas superficiais e subsuperficiais, com alto risco de eutrofização (ADELI *et al.*, 2003).

Segundo Paula Filho (2004), o fósforo encontra-se na fração inorgânico ligado aos óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês; associado ao cálcio e ao material orgânico. O somatório destas fases gera o fósforo total. Estas frações podem ser liberadas dos sedimentos para a coluna de água. Conseqüentemente, a concentração total é insuficiente para avaliar possível impacto deste nutriente em corpos aquáticos, razão pela qual foram desenvolvidos métodos de fracionamento. (WANG *et al.*, 2005). De acordo com o método de Williams (CAVALCANTE, 1995), propõe o fracionamento do fósforo, além de orgânico e inorgânico, em subfrações inorgânicas denominadas de apatítico (PIA) e não apatítico (PINA) encontrado na matriz sedimentar como podemos observar na Figura 4.

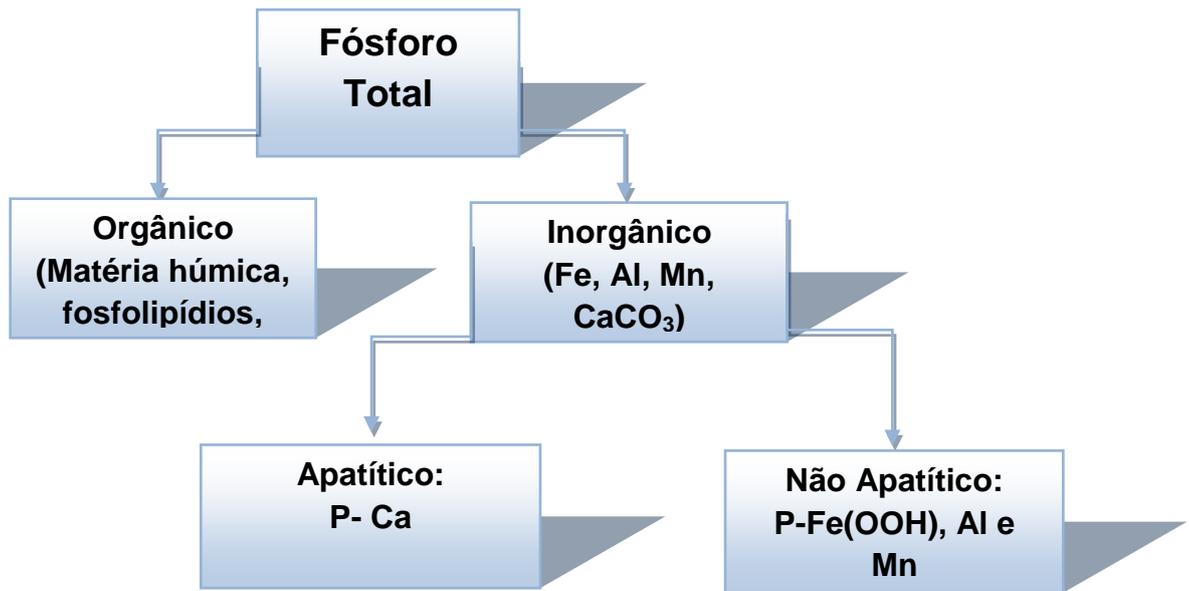


Figura 4: Fluxograma do resumo das frações do fósforo (CAVALCANTE,1995).

Outra importante fração inorgânica do fósforo é a fração detrítica ou apatita detrítica de origem ígnea ou metamórfica (P – Detrítico) que compreende o resíduo resultante dos processos intempéricos sob as rochas da bacia de drenagem. Desta forma, é possível deduzir que esta porção apresenta origem essencialmente natural (MARINS,2007).

De acordo com Protazio *et al.* (2004), “o fracionamento químico do fósforo fornece importantes informações sobre o comportamento geoquímico e a disponibilidade biológica deste nutriente”, portanto, é importante a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado para avaliar o potencial deste compartimento em liberar fósforo para a fase aquosa. Por outro lado, o sedimento pode atuar como um sumidouro de fósforo, retirando-o da coluna d’água, disponibilizando um estoque de nutrientes anteriormente imobilizados (PARDO, 2004).

O fracionamento do fósforo em sedimento é definido operacionalmente e tem como foco a eutrofização dos corpos aquáticos. O estoque total de fósforo num determinado sedimento não responde diretamente pela capacidade do mesmo apresentar risco ambiental, pois a fração apatítica é relativamente estável e, portanto, indisponível para a coluna d’água onde poderia contribuir para geração de biomassa. Na Tabela 1 está resumido o significado geral das diferentes frações encontrado em sedimentos.

Tabela 1: Frações de fósforo e seus significados.

<b>Fração do fósforo</b>	<b>Significado</b>
Fósforo Total (PT)	Indica o estoque de fósforo
Fósforo Orgânico (PO)	Fração disponível (velocidade lenta)
Fósforo Apatítico (PIA)	Fração relativamente estável e inerte
Fósforo não apatítico (PINA)	Fração disponível na ausência de oxigênio
Fósforo residual (PR)	Fração não disponível em condições do ambiente.

Fonte: SPIVAKOV, 1999.

Para Ranno (2007), essas frações de P ocorrem em todos os sedimentos, no entanto, existe uma variação na proporção entre as formas de P em função das características dos solos e sedimentos. As águas estuarinas da costa nordeste oriental brasileira possuem elevados níveis de oxigênio, pH alcalino, bem como concentrações significativas de carbonatos e oxi-hidróxidos de ferro que favorecem a manutenção do fósforo na fase sólida (MARINS, 2007).

## 2.7 Matéria orgânica

O termo matéria orgânica (MO) é usado para se referir coletivamente a todo e qualquer composto orgânico. Geralmente tem grande estrutura e peso molecular e contém primariamente os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. Em ambiente marinho, a MO é identificada como a mais importante substância doadora de elétrons, proporcionando a energia necessária para mediar a maioria das reações biológicas (LIBES, 1992).

Em áreas estuarinas, a MO desempenha um importante papel, quer seja em compartimento aquático ou sedimentar. Ela apresenta propriedades singulares como a complexação ou adsorção de íons traço, resultando na imobilização e redução de seus estados de valência, com mudanças nas suas propriedades químicas.

A MO dos solos, de águas e sedimentos, é constituída basicamente por substâncias húmicas, que são formadas pela degradação química e enzimática de restos de plantas, animais e pela ação sintética dos microorganismos. Rocha (2009) divide a MO em dois grupos: substâncias húmicas e substâncias não húmicas. A base da diferenciação é que as substâncias não húmicas são de natureza definidas, como por exemplo, aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, ao passo que substâncias húmicas são de estrutura química complexas, compondo um grupo de compostos heterogêneos.

Para chegar ao estado de húmus estável a MO sofre um processo de decomposição, passando pelo estágio de húmus jovem, em que o produto recente, em vias de humificação ou de mineralização, ainda não está fixado ou ligado às partículas de sedimento. O húmus estável constitui a MO ligada ao sedimento, ou fixada aos agregados sedimentares argilosos de cor escura (LOPEZ *et al.*, 1996).

As maiores quantidades de compostos orgânicos situam-se logo abaixo da superfície dos sedimentos, provavelmente relacionadas com o metabolismo microbiano mais intenso da interface água/sedimento e com os fenômenos de adsorção dependentes do potencial redox. As variações sofridas pelo ecossistema, dentre elas o influxo de águas marinhas, salobras ou dulcícolas, são registradas pelo conteúdo da MO preservada nos sedimentos, cuja composição se inicia por uma mistura complexa de lipídios, carboidratos, proteínas e outros compostos bioquímicos contidos nos tecidos de organismos bentônicos (LIMA, 2008).

O interesse pelo estudo das substâncias húmicas aquáticas se deve principalmente a conscientização sobre a importância de manter e melhorar a qualidade química da água para consumo humano e, conseqüentemente, a necessidade do conhecimento dos ciclos e destinos finais de poluentes lançados no ambiente. Nesse contexto, o entendimento dos mecanismos pelos quais as substâncias húmicas interferem em processos de tratamento de águas e suas propriedades associadas ao transporte, à labilidade e à complexação de espécies metálicas/pesticidas em sistemas aquáticos são relevantes do ponto de vista ambiental (ROCHA, 2009).

## 2.8 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A adsorção pode ser um processo de natureza física ou química. A adsorção física (fisissorção) é causada principalmente por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos (RIBEIRO, 2012).

Na adsorção química, ou quimissorção, existe o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas. Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (MEZZARI, 2002).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular, tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, o tempo de contato e a temperatura (MEZZARI, 2002). A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos (NOVAIS e SMYTH, 1999).

### 2.8.1 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e

a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (PORPINO, 2011).

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações no fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido. Isotermas deste tipo são raras, mas seu estudo torna-se importante na compreensão dos processos de dessorção (RIBEIRO, 2012). Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 5.

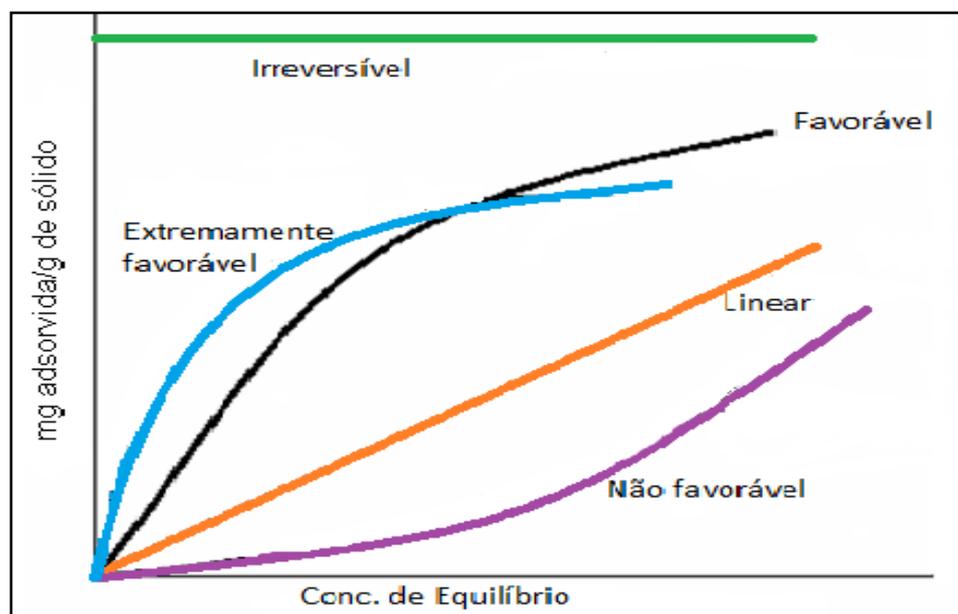


Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção (RIBEIRO, 2012).

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são os modelos de Langmuir e Freundlich.

### 2.8.2 Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A isoterma de Langmuir é definida para remoção de contaminantes que se restringem a uma

monocamada adsorvida, sobre sólidos homogêneos que contenham um número finito de sítios ativos de adsorção (DEBRASSI, 2011). O modelo é restrito às seguintes hipóteses:

- ✓ As moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados;
- ✓ Cada sítio pode acomodar apenas uma espécie adsorvida satisfazendo a regra da monocamada.
- ✓ A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos

### 2.8.3 Isoterma de Freundlich

A adsorção isotérmica de Freundlich é uma curva que relaciona a concentração de soluto na superfície de um adsorvente, com a concentração de soluto no líquido com o qual está em contato. É um modelo originalmente introduzido como uma correlação empírica de dados experimentais. A equação de Freundlich considera o sólido constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos (sólido heterogêneo), ao passo que a aplicação é baseada em uma distribuição exponencial para caracterizar sítios com diferentes energias adsorptivas (PORPINO, 2009; RIBEIRO, 2012).

## 2.9 Espectrometria Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. Um espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência ( energia) ou comprimento de onda.

Ao absorver radiação infravermelha as moléculas são excitadas a estados de energia maiores. Esse processo é quantizado, ou seja, apenas certas frequências (energia) são absorvidas e essa absorção corresponde a variações de energia de 8 a 40 kJ/mol (PAVIA, 2009).

Apesar do processo de absorção no infravermelho ser quantizado, o espectro costuma aparecer como uma série de bandas, em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudança de níveis rotacionais. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas, bandas de vibração-rotação. A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto (SILVERSTEIN, 2000). Cada frequência de absorção presente num espectro no infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra.

As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é,  $A = \log_{10} (1/T)$ . As intensidades das bandas podem ainda ser apresentadas em termos semiquantitativos: F = forte, m = médio e f = fraca.

## Capítulo 3



***OBJETIVOS***

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

✓ Avaliar a distribuição e fracionamento do fósforo nos sedimentos dos rios Bacanga e Anil.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Determinar as frações do fósforo nos sedimentos;
  
- Determinar a distribuição espacial do fósforo, orgânico e inorgânico, nos sedimentos superficiais para avaliar possíveis diferenças entre as regiões dos rios Bacanga e Anil;
  
- Relacionar a distribuição e o fracionamento do fósforo com as atividades humanas e processos ambientais das áreas investigadas;
  
- Relacionar o perfil das frações de fósforo como o estado trófico e de degradação das águas;
  
- Relacionar o perfil de distribuição das frações de fósforo com adsorção máxima do sedimento.

*Capítulo 4*



***PARTE EXPERIMENTAL***

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

O presente trabalho foi desenvolvido com o auxílio dos seguintes equipamentos: draga Van Veen, mufla (Marca Electro Then), estufa (Marca Odontobrás), mesa agitadora (Marca Oxylab), pHmetro(Tecnal), Centrífuga( Fanem), espectrofotômetro UV-Visível (Marca Cary) e espectrofotômetro de infravermelho (Marca Shimadzu).

Estiveram envolvidos neste trabalho os seguintes laboratórios e instituições: Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica (LPQIA), Central Analítica, Laboratório de Geoquímica- Labohidro, LAPQAP da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e Departamento de Química do IFMA/Campus Monte Castelo.

### **4.1 Caracterização do local de estudo**

A área de estudo abrange a embocadura estuarina de São Luís, capital do estado do Maranhão localizada no Atlântico Sul, entre as baías de São Marcos e São José de Ribamar, possuindo uma área territorial de 827 km<sup>2</sup> e 1.014.837 habitantes (IBGE Censo demográfico 2010). O clima de São Luís é tropical, quente e semi-árido, onde a temperatura mínima na maior parte do ano fica acima de 25 graus e a máxima geralmente fica acima de 30° C.

Os rios Anil e Bacanga compõem a embocadura estuarina de São Luís, a qual se estende da Ponta da Guia até a Ponta da Areia, estando localizada na margem leste da Baía de São Marcos. A Figura 6 apresenta as bacias hidrográficas dos rios Bacanga e Anil, na Ilha do Maranhão.

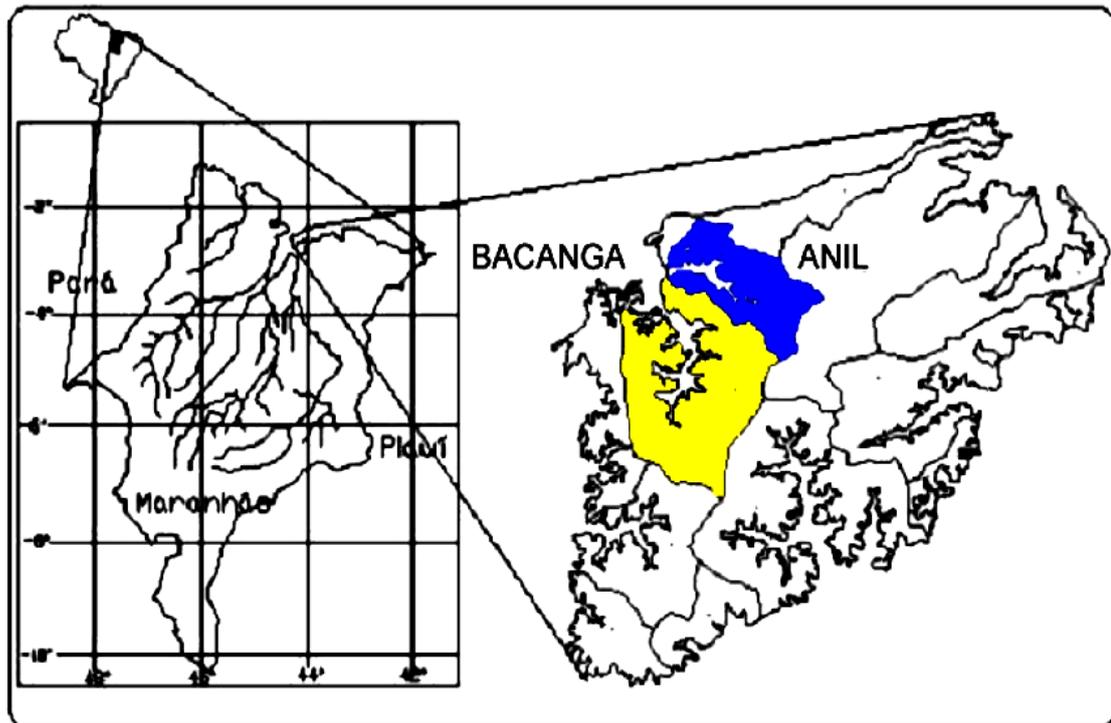


Figura 6: Bacias hidrográficas dos rios Bacanga e Anil na Ilha do Maranhão (Fragoso Junior, 2005).

#### 4.1.1 Bacia do Bacanga

O Rio Bacanga tem como tributário o Rio das Bicas e representa um braço de mar com nascentes na região do Maracanã. Possui uma área de 105,90 km<sup>2</sup> e 48,86 km de perímetro dentro da Ilha do Maranhão como podemos observar na Figura 7. Seu comportamento hidrodinâmico se deve quase que exclusivamente à variação das marés. O rio era um recorte da linha costeira (enseada) do Oceano Atlântico que foi fechada por uma barragem, denominada de represa do Bacanga (FRAGOSO JÚNIOR, 2011).

Originalmente a barragem existente foi projetada buscando manter níveis abaixo da cota 5,8 m de acordo com a Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN). Porém, o processo de ocupação desordenado urbano originou um número grande de bairros em suas margens tais como: Sá-viana, Areinha, Bairro de Fátima, Pindorama, Jambeiro, Gapara entre outros (Figura 7). Devido a essa aglomeração de pessoas em suas margens, atualmente o Rio Bacanga representa um grande depositário dos esgotos de São Luís, recebendo os dejetos de descargas diretas, ou

através de um dos seus tributários que tem suas nascentes dentro da própria cidade.



Figura 7: Bacia hidrográfica do Rio Bacanga (www.maps.google.com.br)

#### 4.1.2 Bacia do Anil

A bacia hidrográfica do Rio Anil concentra a maior área urbanizada relativa na Ilha do Maranhão, além de ser a mais densamente urbanizada e está localizada na porção NO da ilha, entre as coordenadas 02°29"S, 44°12"W e 02°34"S, 44°18"W (FRAGOSO JUNIOR, 2005). O Norte faz limite com a bacia Litorânea, enquanto que ao Sul faz fronteira com a bacia do Rio Bacanga, a Leste com a bacia do Rio Paciência e a Oeste com a Baía de São Marcos.

O Rio Anil é um braço de mar alimentado pelo fluxo das marés da Baía de São Marcos (Figura 8). Seu regime hidrológico no período de estiagens é totalmente vinculado ao fluxo das marés. A bacia hidrográfica do Rio Anil possui 40,94 km<sup>2</sup> de área e um perímetro de 33,39 km (ARAÚJO, 2009). De acordo com Souza (2005) somente o rio principal abrange 12,12 km de extensão. A urbanização abrange mais

de 65% da superfície disponível da bacia, resultado do seu processo histórico de ocupação e caracterizado pela ausência de planejamento e deficiência nos sistemas de abastecimento hídrico e na infraestrutura sanitária, contribuindo significativamente com lançamento indiscriminado de contaminantes nos rios (CARIDADE e SANTOS, 2007). A bacia vem sofrendo um longo processo de degradação ambiental, evidenciado principalmente através da poluição através dos lançamentos de efluentes oriundos das atividades urbanas. Suas margens abrangem os bairros: São Francisco, Renascença I e II, Centro, Santa Eulália, Alemanha, Jaracaty entre outros (Figura 8).

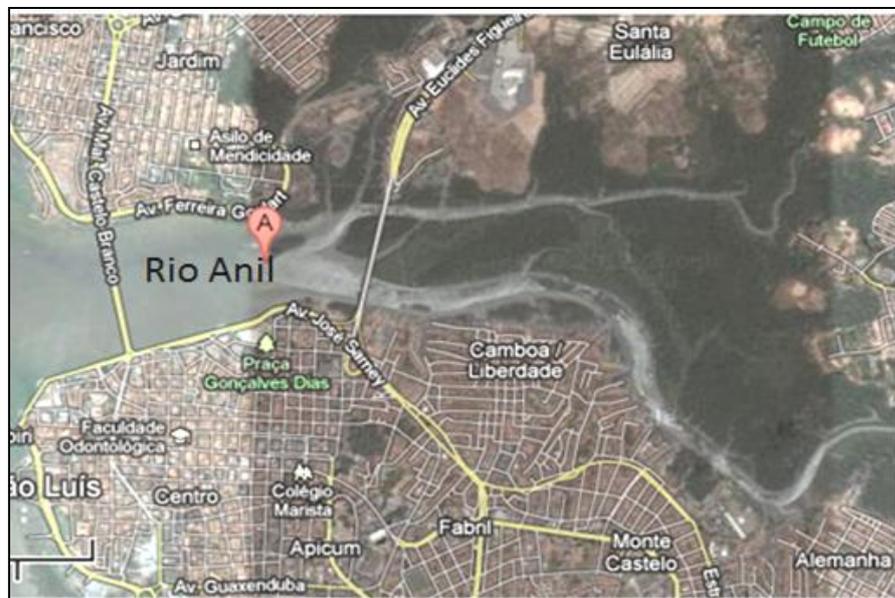


Figura 8: Bacias hidrográficas do Rio Anil ([www.maps.google.com.br](http://www.maps.google.com.br))

Com a urbanização, também nota-se um gradual acréscimo de áreas ocupadas da planície fluviomarina, em terrenos de manguezais aterrados mecanicamente. A Tabela 2 mostra uma ampla visão das características geográficas destes dois rios.

Tabela 2: Caracterização das bacias dos Rios Bacanga e Anil.

Denominação	Área (km <sup>2</sup> )	Perímetro (km)	Altitude Máxima (m <sup>2</sup> )	Altitude Média (m)
Bacanga	105,90	48,86	56	24
Anil	40,94	33,39	55	23

Fonte: ARAUJO *et al*, 2009.

A bacia do Rio Anil em 2011 apresentava uma densidade demográfica em torno de 78 hab/km<sup>2</sup> e a bacia do Bacanga com 31 hab/km<sup>2</sup>, o que intensifica o potencial para degradação dessa área (IMESC, 2011). Entretanto é interessante resaltar que nas margens destas bacias residem mais da metade da população do município de São Luís.

#### **4.2 Amostragem de sedimentos**

O desenho amostral estabelecido para o mapeamento das concentrações e fracionamento do fósforo nos Rios Bacanga e Anil contemplou 8 pontos, os quais possuem as seguintes terminologias: represa do Bacanga – PBB1, PBB2, PBB3, PBB4 e PBB5; Rio Anil – PA e os afluentes do Bacanga - PB1 e PB2 (Figura 9). As coletas ocorreram nos meses de setembro e outubro de 2010 (período seco), com uma coleta em cada ponto dividida em duas campanhas: uma para PB1, PB2 e PA e outra para os pontos da represa do Bacanga (PBB1 a PBB5). Os sedimentos foram coletados com o auxílio de um barco e uma draga tipo Van Veen. Em seguida foram acondicionadas sob refrigeração em caixa térmicas e encaminhadas ao laboratório, onde foram congeladas em freezer até o momento da análise. Após alguns dias as amostras foram descongeladas em temperatura ambiente e posteriormente colocadas em estufa a 50°C para secagem. Depois o material foi triturado e peneirado em peneira de 0,063 mm, no qual a parte fina foi reservada para estudo (TAKIYAMA, 1998).

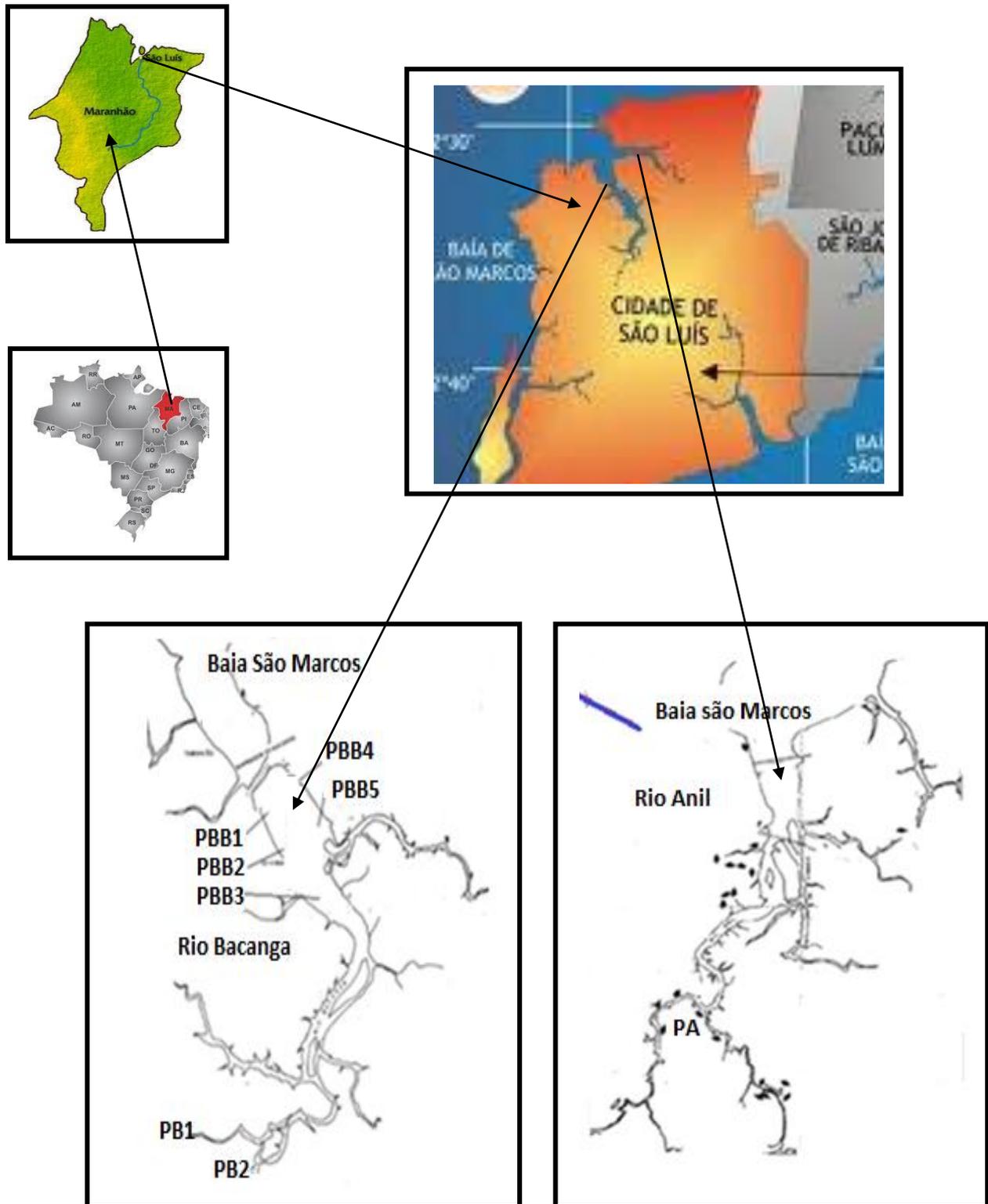


Figura 9: Pontos de coleta nos rios Bacanga (esquerda) e Anil (direita).

### 4.3 Granulometria dos sedimentos

Os sedimentos, em sua fase sólida, contêm partículas de diferentes proporções. A determinação do tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens permitem obter o perfil granulométrico. As partículas de um solo, grosso ou fino, não são esféricas, mas se usa sempre a expressão diâmetro equivalente da partícula, quando se faz referência ao seu tamanho. No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/NBR 6502/95) tem as seguintes definições:

**Areia** – partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm.

**Silte** – É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.

**Argila** – solo de graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm.

Como o sedimento coletado trata-se de uma mistura de argila, silte e areia, utilizou-se um conjunto de peneiras para classificação de acordo com o tamanho das partículas (Figura 10), o resultado encontrado vem corroborar com a classificação da ABNT/NBR 6502/95.

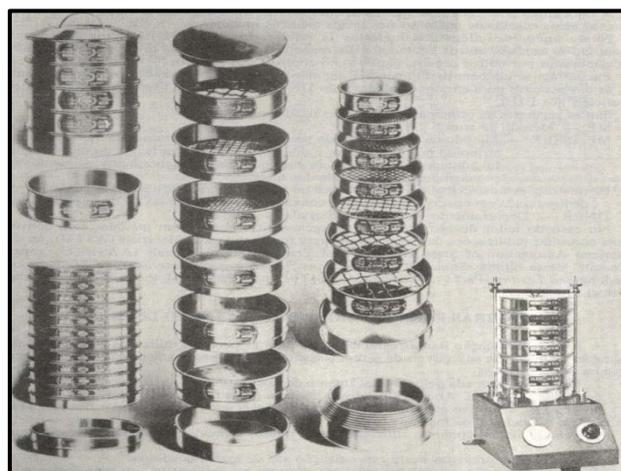


Figura 10: Série de peneiras de abertura de malhas conhecidas e agitador (fonte: <http://www.google.com.br/imgres>).

Como o método da peneiração está relacionado com os problemas referidos à fração grosseira como cascalhos, seixos e areia (DIAS, 2004). Muitos investigadores defendem que o método cientificamente mais correto para estudar a distribuição granulométrica das partículas é o da sedimentação, em que se determina um parâmetro cujo significado ambiental é mais ou menos direto (a velocidade de sedimentação e/ou o diâmetro de sedimentação), enquanto que a peneiração se utiliza de um parâmetro (diâmetro de peneiração) que não tem qualquer relação com o comportamento hidrodinâmico das partículas.

Utilizou-se o processo de sedimentação ou pipetagem (TAKIYAMA, 1998). Neste método determina-se a quantidade das frações do material fino, tirando proveito das velocidades de sedimentação (Figura 11).



Figura 11: Determinação da granulometria pelo método da pipetagem.

Pesou-se 25g de sedimento seco e misturou-se com água destilada até completar o volume da proveta (1L). Em seguida, utilizou-se pipeta graduada para se retirar alíquotas de 20 mL em diferentes profundidades e tempos conforme especificação da Tabela 3 que garantiu a retirada uniforme das partículas de acordo com a velocidade de sedimentação.

Tabela 3: Classificação do material pipetado de acordo com o tempo de sedimentação.

Profundidade (cm)	Tempo de Pipetagem			Classificação do material
	Hora	Minuto	Segundo	
20 cm	-	3	52	Silte Grosso
20 cm	1	14	-	Silte Médio
20 cm	4	-	-	Silte Fino

Acondicionadas em cápsulas de porcelana as amostras foram colocadas no dessecador durante uma semana, até completa evaporação da água e logo após, cuidadosamente pesada. Em seguida, as cápsulas foram pesadas e a diferença de pesos entre a cápsula vazia e com material nos forneceu o peso da fração granulométrica desejada. Os cálculos dos percentuais das frações pipetadas foram feitos segundo a equação 1:

$$X = \frac{P_x \times v_2 \times \sum P}{V_1 \times P_1} \quad (\text{Equação 1})$$

$P_x$  = Peso do sedimento pipetado após evaporação;  $V_1$  = Volume da pipeta;  $V_2$  = Volume de toda suspensão;  $\sum_p$  = % da fração superior a 0,063 mm;  $P_1$  = peso da amostra.

#### 4.4 Espectrofotometria de absorção molecular no Visível

A análise espectrofotométrica consiste na medição da intensidade de luz transmitida por uma solução. Esta medição é então utilizada para a determinação quantitativa de uma substância dissolvida em uma solução. A substância deve ser colorida (absorver luz) ou convertida em um composto colorido. Os métodos de determinação do fósforo são baseados na digestão por via seca e principalmente por via úmida, sob condições ácidas ou oxidantes. De acordo com Mendes Filho (2009)

“o princípio básico é a dosagem de fósforo na forma de  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  que determina o fosfato dissolvido e livre em meio aquoso”. O método utilizado neste trabalho consiste na metodologia do azul de molibdato. A reação dos fosfatos com o molibdato de amônio ocorre em meio ácido formando o complexo fosfomolibdato, que é reduzido pelo ácido ascórbico, resultando num complexo azul, cuja absorção máxima é de 885 nm. Essa redução é catalisada pelo tartarato de antimônio e potássio.

As medidas de absorbância foram realizadas através de um espectrofotômetro de absorção molecular de marca Varian, modelo Cary 50, na região visível a 885 nm.

#### **4.5 Análise do fósforo**

O fosfato em extrato de cada fração de P foi determinado por espectrofotometria de UV-Vis, utilizando o método de azul de molibdato (PARDO, 2004). Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada e o material de vidro e plástico foram limpos e lavados três vezes com água destilada após ser mantido em solução 10% de  $\text{HNO}_3$  durante 24h. O controle de qualidade aplicado envolveu além da descontaminação da vidraria o uso de branco dos reagentes e do método, tanto quanto a avaliação da reprodutibilidade do método.

#### **4.6 Fracionamento do fósforo no sedimento**

Para avaliar o risco de eutrofização do fósforo é necessário saber não somente o estoque total deste elemento nos sedimentos aquáticos, mas a sua distribuição entre as diferentes fases do sedimento. Para isso foi usado o método químico de extração. Este método procura diferenciar o estoque total de fósforo no sedimento nas seguintes frações: P associado a óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio; associado ao Ca, à matéria orgânica e uma fração residual.

Devido ao fato de muitos reagentes e métodos terem sido adotados na literatura para separar estas frações, a *standards, measurements and testing* (SMT) programme (*European Commission*) desenvolveu um protocolo para harmonizar as extrações químicas sequencias. O protocolo desenvolvido pela STM baseou-se no método de Williams e modificado por Burrus *et al* em 1990. Este protocolo conduz a cinco frações:

- a) fósforo inorgânico não apatítico (NAIP), fósforo ligado a óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn;
- b) fósforo apatítico (AP), ligado ao Ca;
- c) fósforo inorgânico (IP);
- d) fósforo orgânico (OP);
- e) fósforo total (TP)

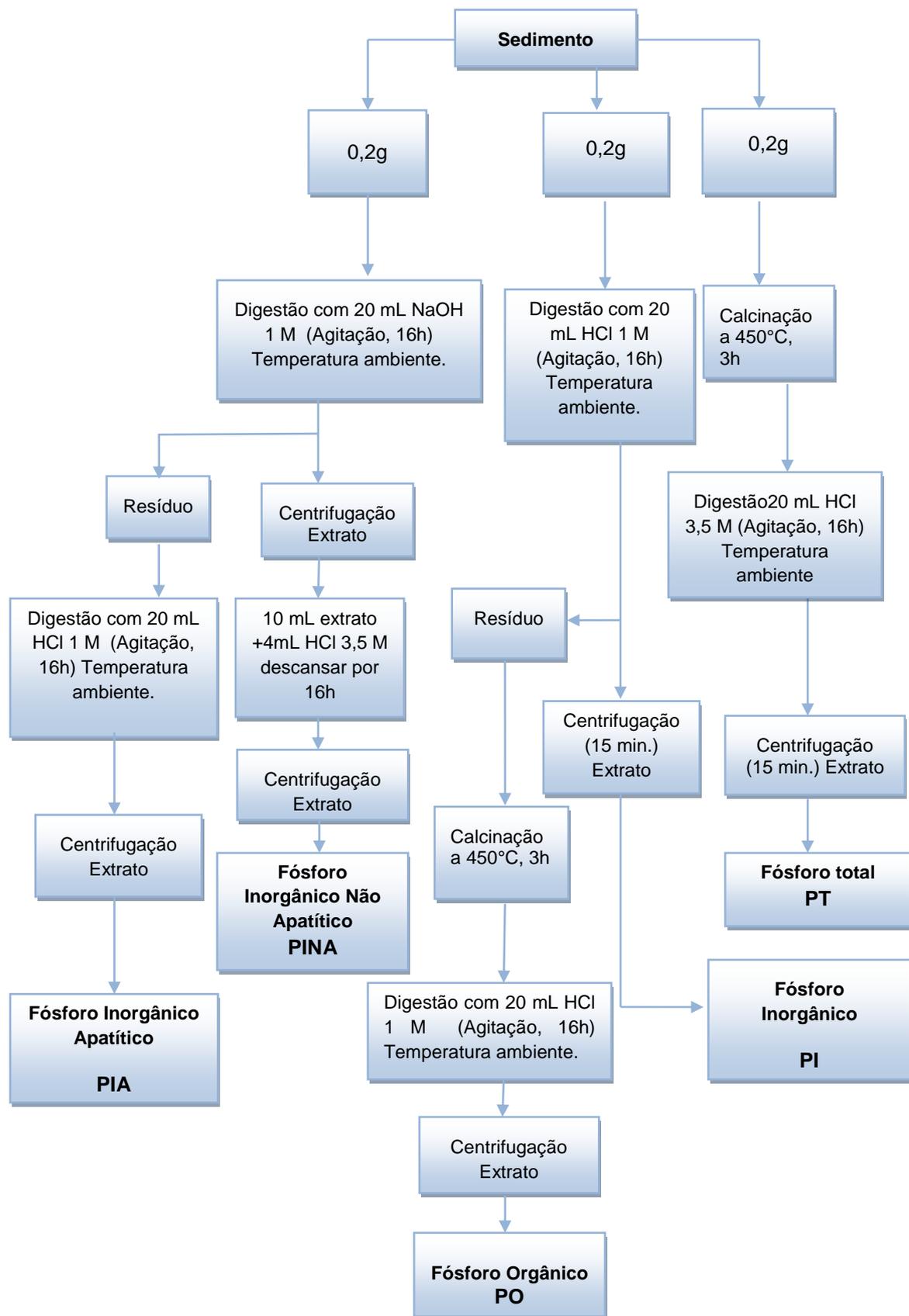


Figura 12: Fluxograma do resumo das análises de acordo com o protocolo empregado pela *European Commission*.

#### **4.7 Índice de poluição por fósforo**

Para avaliar o grau de contaminação por fósforo nos sedimentos superficiais dos rios Bacanga e Anil, utilizou-se um índice proposto por Cazati *apud* Zhang *et al.* (2008), desenvolvido para ambientes lacustres. Segundo a classificação sugerida por estes autores, os ambientes que apresentam concentrações de PT no sedimento  $< 500 \text{ mg kg}^{-1}$  são considerados não poluídos; entre  $500 < \text{PT} < 1300 \text{ mg kg}^{-1}$  são moderadamente poluídos; e acima de  $1300 \text{ mg kg}^{-1}$  são considerados altamente poluídos. Outra forma de avaliar o grau de poluição em função da concentração de fósforo é de acordo com a resolução do CONAMA 344/04, no qual o fósforo em sedimento só atinge o ponto de alerta quando apresenta uma concentração de  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### **4.8 pH do sedimento**

A concentração de  $\text{H}^+$  da solução do sedimento foi obtida através da técnica eletrométrica de imersão de eletrodo em suspensão de sedimento em água na proporção de 1:2,5. A mistura foi agitada por 15 minutos, em seguida fez-se a leitura no sobrenadante (EMBRAPA, 1999). Foi utilizado um aparelho pHmetro com eletrodo combinado de marca Tec-3MP e solução tampão pH 4,0 e 7,0.

#### **4.9 Análise estatística**

Análise do Componente Principal (PCA) foi aplicada para avaliar a semelhança entre as amostras de sedimento tendo em conta o valor das variáveis medidas (Beebe *et al.*, 1998). O método PCA cria um gráfico de pontos que permite verificar a distância Euclidiana entre variáveis e amostras, onde os novos eixos, que são ortogonais entre si, correspondem ao componente principal (PC). Além de um

gráfico de escores (amostras), o PCA fornece um gráfico de pesos (variáveis) capaz de determinar a extensão de uma variável que contribui para cada eixo PC. PCA foi aplicada à matriz composta por 8 amostras de sedimento (PA, PB1, PB2, PBB1-PBB5) e 8 variáveis (pH, argila, silte, CTC, MO, PINA, PIA e PO), que foram previamente centrado na média devido às diferentes ordens de magnitude. A matriz submetidos a PCA corresponde a 8 amostras de sedimento (colunas) e 8 variáveis físicas e químicas (linhas).

#### **4.10 Adsorção de fósforo**

Realizamos a análise de adsorção seguindo a mesma metodologia utilizada por Anwenção (2007): Em treze erlenmeyers colocou-se 0,3 g de sedimento seco (fração < 0,063mm) adicionou-se 30 ml de solução padrão de (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) de várias concentrações (0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 mg P. L<sup>-1</sup>). O pH foi determinado no momento da dissolução do sedimento em solução e em equilíbrio. As amostras foram agitada em mesa agitadora por 48 horas na temperatura ambiente, e centrifugadas a 4000 rpm pelo período de 15 minutos. A concentração de fosfato foi analisada usando o método de molibdato. O P adsorvido foi calculado pela diferença entre as quantidades de P adicionadas e as quantidades encontradas na solução de equilíbrio (sobrenadante), após o período de agitação.

Para o estudo do equilíbrio de adsorção foram utilizados os dados da isoterma de adsorção de P. Os valores foram aplicados nas equações de Langmuir e Freundlich e para cada modelo foram calculados: a constante de velocidade (k), o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e a quantidade máxima de P adsorvido (Q<sub>máx</sub>).

A quantidade de fósforo adsorvido, Q<sub>ads</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) foi calculada através da Equação 2.

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \times F_d \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

$C_i$  = concentração inicial em  $\text{mg.L}^{-1}$ ;

$C_f$  = concentração final em  $\text{mg.L}^{-1}$ ;

$V$  = volume da amostra utilizada na análise em L;

$m$  = massa do sedimento utilizada em g.

$F_d$  = Fator de diluição.

Os resultados do estudo do efeito da concentração inicial da solução de P sobre a adsorção são apresentados em forma de isotermas, nas quais descrevem quantitativamente a adsorção de solutos à superfície de sólidos sob condições constantes de temperatura e pressão, mostrando a quantidade de adsorbato sorvido em função de uma concentração de equilíbrio (SANTOS, 2008). Os modelos utilizados foram de Langmuir e Freundlich.

Estas equações tornaram-se mais atrativas por permitir a estimativa de um parâmetro quantitativo, a capacidade máxima de adsorção de fosfato pelo sedimento, e um qualitativo que expressa uma constante relacionada com a energia de adsorção.

Os dados da quantidade adsorvida de fósforo,  $Q_{ads}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração de equilíbrio,  $C_{eq}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) estão relacionadas segundo a Equação 3.

$$Q_{ads} = \frac{P_{M\acute{a}x} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $P_{M\acute{a}x}$  é a quantidade adsorvida máxima de fósforo e  $K_L$  é uma constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção de fósforo pelo sedimento.

De acordo com Freundlich a capacidade de adsorção,  $Q_{ads}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é dada pela equação 4.

$$Q_{ads} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) relacionada com a capacidade de adsorção e  $n$  é um parâmetro empírico relacionado com a intensidade de adsorção.

Além do fracionamento de P e adsorção, as amostras foram submetidas à caracterização por espectroscopia de Infravermelho no modo transmitância. Essa caracterização foi escolhida, para avaliar a matéria orgânica em amostras dos sedimentos.

#### **4.11 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio**

Análises de infravermelho foram utilizadas, para detectar a presença de substâncias importantes no ciclo do fósforo. Utilizou-se para determinação dos espectros a técnica de disco KBr. O registro espectral foi feito na região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  com espectrofotômetro Shimadzu com transformada de Fourier mod. IRAffinity-1. O KBr foi previamente triturado em almofariz de ágata e dessecado em estufa à 100°C até peso constante. As pastilhas foram preparadas pela mistura da amostra com KBr numa proporção de 10:1 seguido de compressão em prensa hidráulica por 2 minutos, para obtenção das pastilhas finas e transparentes.

*Capítulo 5*



***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados e discussão serão apresentados inicialmente com características de desempenho do método analítico e controle de qualidade. Na sequência serão consideradas as concentrações do fósforo e suas frações geoquímicas ao longo dos pontos de amostragem, bem como o tratamento estatístico destas variáveis. Na etapa final serão apresentados os resultados dos experimentos de adsorção.

### **5.1 Controle de qualidade dos resultados analíticos**

#### **5.1.1 Curva Calibração**

Mediante a construção da curva analítica, foi possível determinar o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) e a respectiva equação linear, que permitiu calcular nos sedimentos as concentrações efetivas de fósforo. As absorvâncias obtidas durante a construção da curva se mostraram coerentes, uma vez que o coeficiente de determinação desta equação encontrou-se muito próximo a 1.

Os resultados das absorvâncias obtidas das diversas diluições realizadas a partir da solução estoque de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  10  $\text{mg.L}^{-1}$  de P para construção da curva de calibração, são apresentados na Figura 13.

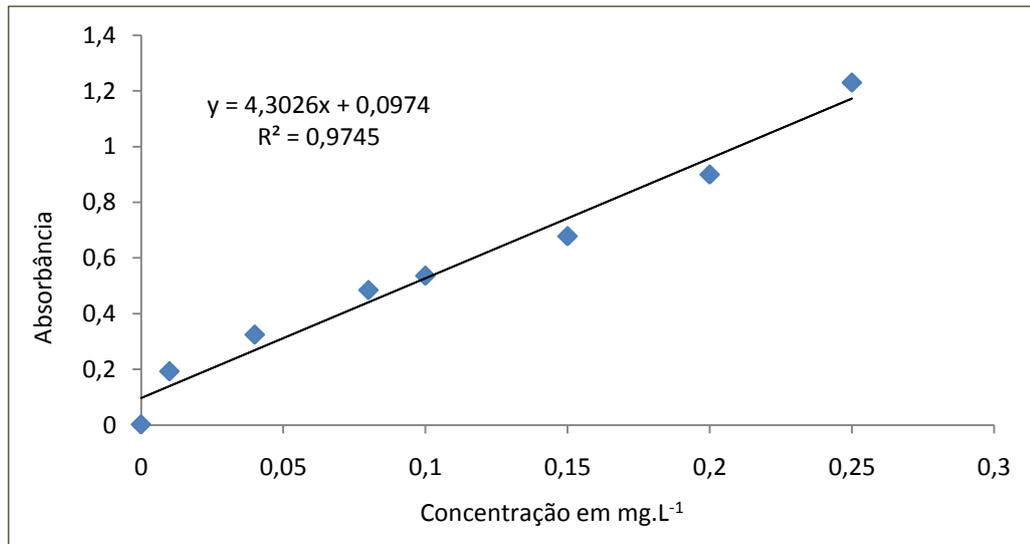


Figura 13: Curva de calibração para determinação de fósforo por espectrofotometria do Uv-Vis mediante o método do azul molibdênio

#### 5.1.2 Precisão do método

Para avaliar a precisão do método, replicamos uma amostra cinco vezes, utilizando os procedimentos para a extração de fósforo total e com isso obtivemos o desvio padrão das análises. A amostra escolhida para esse teste foi a do PBB2. Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Resultados dos testes com o PBB2.

Réplica	mg.L <sup>-1</sup>	Média	Desvio padrão	Desvio padrão relativo %
1	0,0582			
2	0,0602			
3	0,0609	0,0608	0,00182	2,96%
4	0,0622			
5	0,0629			

A concentração média obtida nesse teste foi de 0,0608 mg/L, com o desvio padrão de  $\pm 0,00182$ . Ao relacionarmos o valor do desvio padrão encontrado com a média das amostras obtivemos o desvio padrão relativo de 2,96 % o que mostra um desvio da média satisfatório.

## 5.2 Granulometria

Na represa do Rio Bacanga ocorrem concentrações de sedimentos finos (silte+argila) entre 98,19% e 99,54% (Figura 14). Observam-se grandes áreas de sedimentos finos nos pontos: PBB1 a PBB5 na barragem do Rio Bacanga. Portanto, este setor foi o que apresentou as maiores concentrações de sedimentos finos, com média de 99,2%.

No sedimento do Rio Anil foi observado maiores teores de sedimentos grossos (arenoso) no qual a porcentagem de fino (fração < 0,063mm) é de 1% (Figura 14). As partículas de silte e argila são mais leves que os grãos de areia, com isso tendem a permanecer mais tempo em suspensão e formar agregados mais pesados, as quais irão por fim sedimentar.

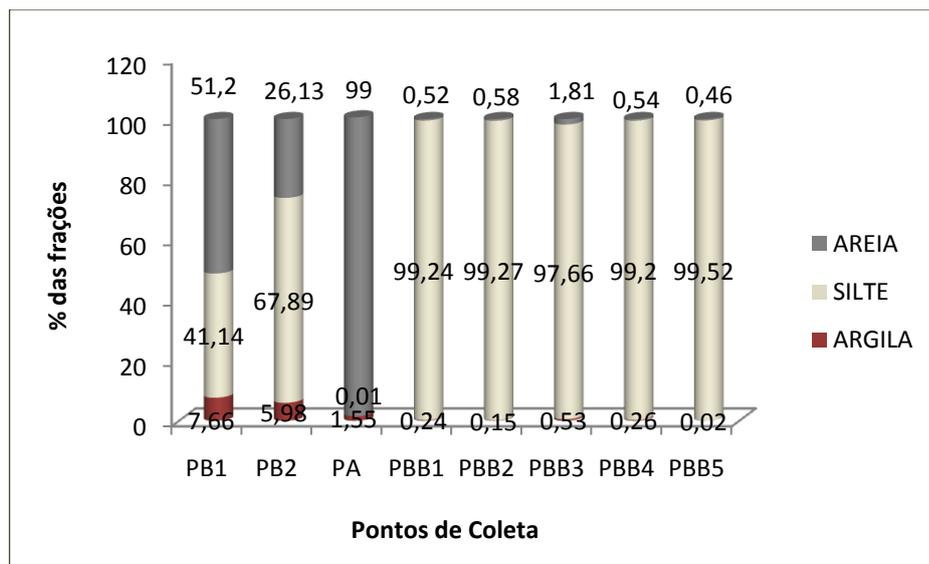


Figura 14: Distribuição das frações granulométricas de sedimentos dos rios Anil (PA), Bacanga (PB1, PB2, PBB1 a PBB5).

### **5.3 Distribuição espacial das frações de fósforo.**

#### 5.3.1 Distribuição espacial de Fósforo Total (PT):

A determinação do fósforo total foi realizada na fração granulométrica <0,063 mm e a concentração final foi expressa em sedimento seco bruto. As maiores concentrações de PT foram encontradas próximas à barragem. Os pontos correspondentes à barragem do Rio Bacanga (PBB1, PBB2, PBB3, PBB4, PBB5) exibiram as maiores concentrações de PT, variando entre 877,9 mg kg<sup>-1</sup> a 1466,44 mg kg<sup>-1</sup>. As menores concentrações foram encontradas nas amostras dos pontos PBB1, PBB3 e PBB5 e as maiores nos pontos PBB2 e PBB4 (Figura 15).

Os afluentes do Rio Bacanga apresentaram concentrações de PT próximo ao encontrado na barragem. Os pontos PB1 e PB2 apresentaram concentração de PT entre 525,82 mg kg<sup>-1</sup> e 1215,16 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A menor concentração de PT (4 mg kg<sup>-1</sup>) foi encontrada no PA, região do Rio Anil que trata-se de um ponto arenoso, pois elevados teores de areia tem menor área de superfície, conseqüentemente menor importância no processo de adsorção. Este ponto do Rio Anil não tem influência das águas salinas da Baía de São Marcos e não se constitui uma área de mangue. O regime de escoamento é turbulento. A expressiva percentagem de areia sugere para o fato de que os sedimentos desta região inicial do Rio Anil não tem importância significativa na dinâmica do fósforo.

O PT teve elevados valores na barragem do Rio Bacanga e seus afluentes, condizente com o sedimento fino. Em 2004, Protazio *et al* ao fazer uma comparação de métodos para a determinação de fósforo em sedimentos do Rio Bacanga, obteve uma concentração total de P entre 398,65 e 503,55 mg kg<sup>-1</sup>.

Logo, comparando estas concentrações com os resultados deste trabalho, podemos afirmar que a concentração de fósforo no Rio Bacanga triplicou em uma década, o que gera uma situação preocupante, pois este sistema aquático serve de fonte de alimentação para as comunidades ribeirinhas da área. Além de tirar seu alimento diário, os moradores também geram sua renda mensal através da comercialização do pescado. Portanto, a eutrofização desse rio vai atingir de várias

formas a vida de pessoas que dependem dele para viver, como através da saúde, alimentação e principalmente financeiramente.

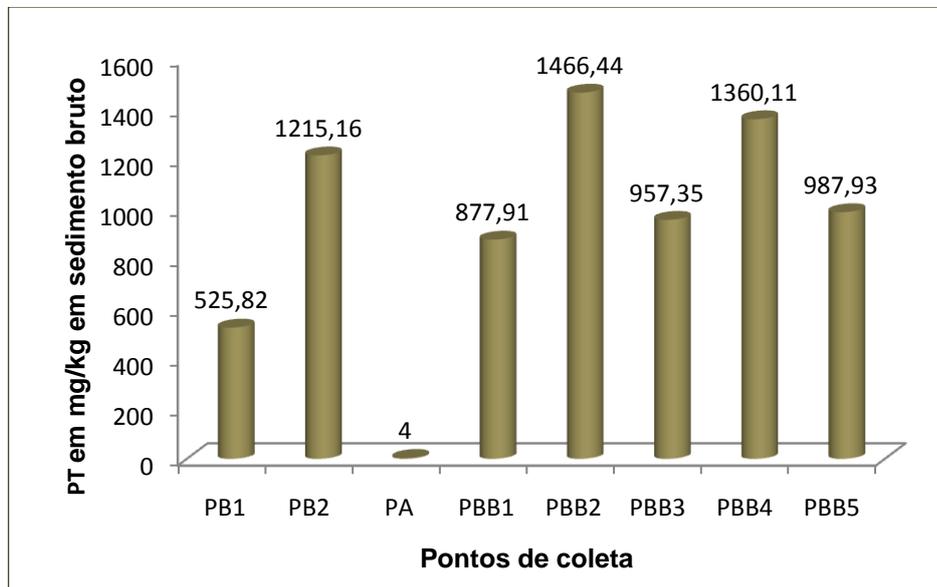


Figura 15: Fósforo total em  $\text{mg kg}^{-1}$  em sedimento bruto.

A fração de sedimentos finos (silte + argila) apresentou-se como o principal retentor de fósforo no sistema em estudo. Esta afirmativa foi obtida através de comparação das concentrações obtidas com os teores de sedimento fino em cada ponto coletado, no qual observou-se que, nos pontos que apresentou maior quantidade de sedimento fino encontramos maior concentração de PT. Cazati *et al* (2010), afirma que as frações de fósforo ligadas a oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Fe/Al-P) e a fração de fósforo lábil são as que possuem as maiores correlações com os sedimentos finos. Tal observação comprova a propriedade especial da fração fina na sorção química de fosfato em coloides de óxidos-hidróxidos de ferro, adsorvidos na superfície de partículas finas.

A presença de uma barragem no Rio Bacanga vem influenciar o estudo geoquímico do sedimento desse sistema, pois de acordo com os ribeirinhas esta barragem é aberta de quinze em quinze dias para liberação da água represada, afetando assim, a hidrodinâmica da água como também favorecendo uma exposição do sedimento a um intemperismo e profundas mudanças químicas.

### 5.3.2 Distribuição de Fósforo em Sedimento e na coluna de água.

Para relacionar o fósforo total no sedimento e na coluna d'água dos corpos, os resultados das concentrações de fósforo total nos sedimentos (Figura 15) foram comparado com os valores do fósforo total na coluna de água dos respectivos corpos aquáticos estudados por Santos *et al.* (2011). Por exemplo, os afluentes do Rio Bacanga, PB1 e PB2, possuem estado trófico variando de mesotrófico à hipereutrófico, isto é, a faixa de concentração de fósforo na coluna d'água é similar, entretanto, o sedimento PB2 apresenta valores bem superiores de fósforo total, 1215,16 mg kg<sup>-1</sup>. O Rio Anil, devido à composição majoritária de areia (> 99%), não reflete o teor de fósforo na sua coluna de água (hipereutrófico), apresentando os insignificantes valores de 4 mg kg<sup>-1</sup>. Por sua vez, os sedimentos da Barragem do Bacanga apresentam valores de concentração de fósforo na coluna d'água tão expressivos quanto dos afluentes (PB1 e PB2) e os valores no sedimento é de 877 a 1466 mg kg<sup>-1</sup>. Esta faixa de valores é comparável ao sedimento do ponto PB2 (1215,16 mg kg<sup>-1</sup>), mas acima do sedimento PB1 (500 mg kg<sup>-1</sup>). Logo, o fato de elevados valores de fósforo total na coluna d'água, não implica em elevadas concentrações no sedimento. Isto sugere que o fenômeno de retenção deste nutriente no sedimento depende de inúmeras variáveis envolvidas (temperatura, pH, condições de oxidação do meio) nos processos de imobilização como a adsorção e a precipitação. Apesar disso, alguns aspectos podem ser concluídos com relação aos corpos aquáticos abordados neste estudo: a) sedimentos arenosos como o do Rio Anil possuem pouca ou nenhuma importância na retenção de fósforo; b) águas impactadas com fósforo (eutrófico a hipereutrófico) conduzem a sedimentos moderados e altamente poluídos.

### 5.3.3 Distribuição espacial do Fósforo Inorgânico (PI):

A distribuição espacial da fração inorgânica de fósforo (Figura 16) foi similar à distribuição espacial dos teores de fósforo total. É possível visualizar uma grande diferenciação entre os pontos da barragem do Rio Bacanga e Rio Anil, sendo

que o primeiro com concentrações superiores a  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  de PI. A maior concentração de PI foi encontrada na barragem do Rio Bacanga próximo ao Rio das Bicas (PBB4:  $1248,22 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O menor valor de PI verificado neste setor foi no PBB5 ( $654,47 \text{ mg kg}^{-1}$ ) próximo a embocadura da barragem. A menor concentração de fósforo inorgânico entre todos os pontos de estudo foi encontrado no Rio Anil (PA) com  $2,18 \text{ mg kg}^{-1}$ .

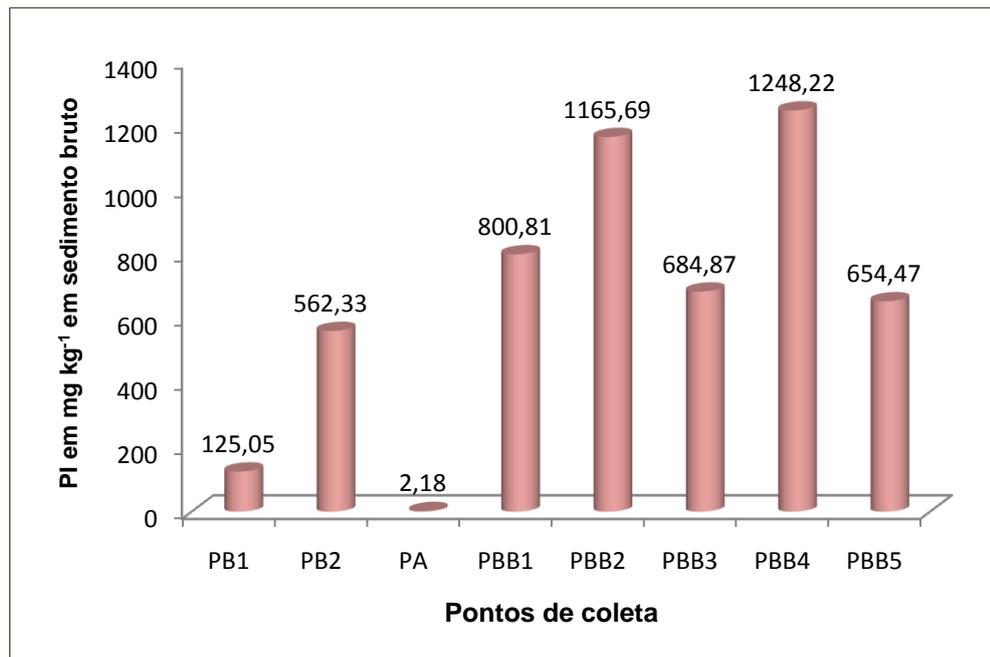


Figura 16: Fósforo inorgânico em  $\text{mg kg}^{-1}$  em sedimento bruto.

#### 5.3.4 Distribuição espacial do fósforo Inorgânico não apatítico (PINA).

A distribuição espacial da fração inorgânica não apatítica (Figura 17) foi similar à distribuição do fósforo total. Foi possível visualizar uma grande diferenciação entre os pontos, sendo que o Rio Bacanga e seus afluentes apresentaram concentrações entre  $141,82$  e  $512,22 \text{ mg kg}^{-1}$ . A maior concentração de PINA foi encontrada no Rio Bacanga próximo ao Rio das Bicas (PBB4:  $512,22 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O menor valor de PINA ( $243,87 \text{ mg kg}^{-1}$ ) verificado neste setor foi no PBB5, próximo a embocadura da barragem, e o menor valor entre todos os pontos coletados foi encontrado no PA ( $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

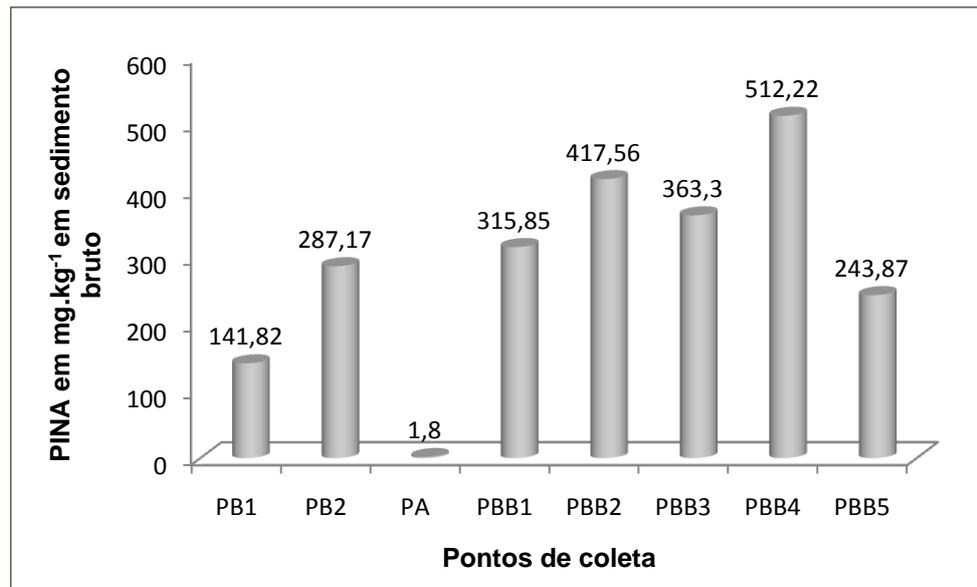


Figura 17: Fósforo inorgânico não apatítico (PINA) em mg kg<sup>-1</sup> em sedimento bruto.

A fração não – apatítica apresentou um percentual acima de 50% do PI, indicando condições favoráveis à disponibilidade de fósforo. Isto pode ser explicado pela grande quantidade de esgoto urbano que são despejados nas águas da barragem do Rio Bacanga como também no Rio Anil que favorece condições subóxicas.

#### 5.3.5 Distribuição espacial do fósforo inorgânico apatítico (PIA).

A fração inorgânica apatítica (Figura 18) apresentou valores expressivos no Rio Bacanga, com maior concentração no PBB4 (286,14 mg Kg<sup>-1</sup>). No PB1 do Afluente do Rio Bacanga a concentração encontrada foi de 6,1 mg kg<sup>-1</sup>. O Rio Anil (PA) como em todas as frações apresentou baixa concentração de PIA. A média de concentração de PIA de todos os pontos do Rio Bacanga e afluentes foi de 219,6 mg kg<sup>-1</sup>, mostrando uma quantidade razoável de P estável nesses rios.

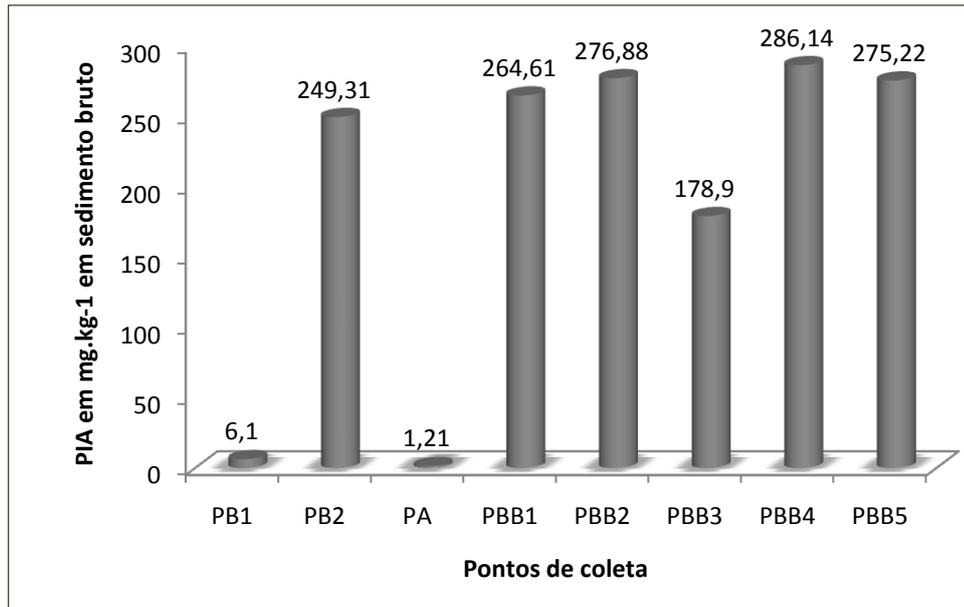


Figura 18: Fósforo inorgânico apatítico em  $\text{mg kg}^{-1}$  em sedimento bruto.

#### 5.3.6 Distribuição espacial do fósforo orgânico (PO):

A distribuição espacial das concentrações da fração orgânica do elemento fósforo (Figura 19) foi semelhante às distribuições espaciais anteriormente descritas (PT e PI), porém mostrou um valor inferior em percentual ao PI, com exceção do PB1 que apresentou um valor elevado de PO levando em consideração o PT deste ponto. As maiores concentrações da fração PO nos sedimentos ( $420 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $566,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ocorreram nos pontos PBB4 e PB2, correspondente ao quarto ponto da barragem do Rio Bacanga e um dos seus afluentes. Esse resultado é provavelmente, devido a estes dois pontos estarem localizados em locais com maior cobertura de vegetação que contribui com restos de tecidos vegetais que são carregados para o sistema de drenagem e tornam-se uma parte importante da composição do sedimento.

A menor concentração observada no sistema foi de  $1,02 \text{ mg kg}^{-1}$  ocorreu no leito do Rio Anil (PA) por conta do sedimento coletado nesse ponto ser constituído praticamente por areia.

No Rio Bacanga observou-se maiores concentrações nas proximidades da barragem. O maior valor de PO encontrado neste estuário foi de  $420,22 \text{ mg kg}^{-1}$  e a média de concentração de PO de todos os pontos foi de  $318,1 \text{ mg kg}^{-1}$ .

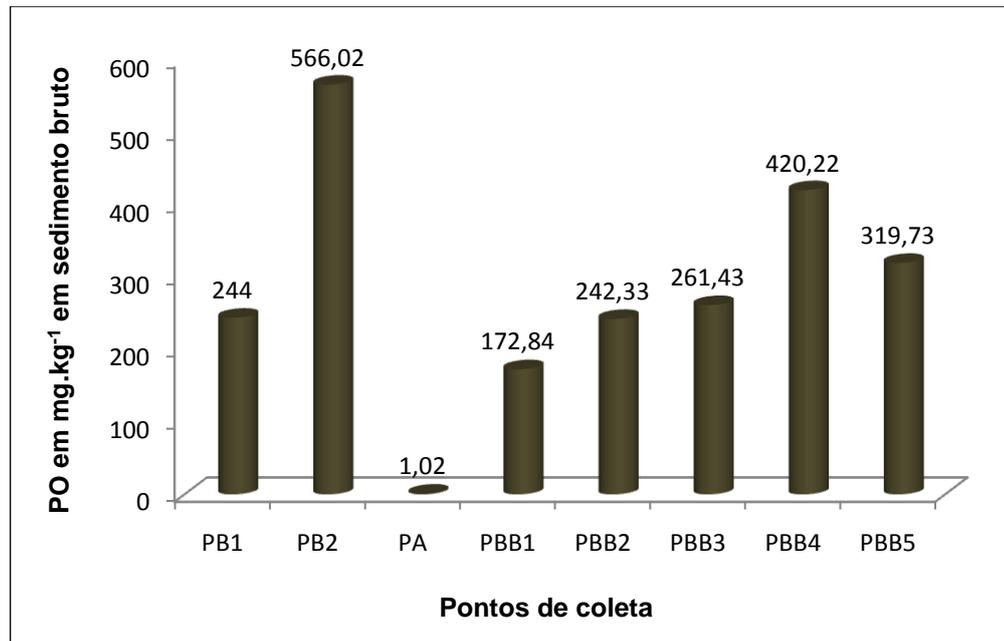


Figura 19: Fósforo orgânico em mg kg<sup>-1</sup> em sedimento bruto.

O carbono influencia diretamente no potencial redox do ambiente onde se encontra o sedimento, pois esse fenômeno é desencadeado e mantido por populações microbianas que necessitam de carbono para poder completar seu ciclo de vida. Espera-se que ambientes com alto teor de carbono suportem melhor o desenvolvimento de populações microbianas que aqueles pobres em material orgânico. Dessa forma, o fornecimento de elétrons oriundos dos processos metabólicos microbianos (diminuição do potencial redox) tende a desestabilizar o fosfato e permite a liberação do nutriente para a biota aquática (redução do ferro e do manganês). Logo, a presença de carbono tende a facilitar e acelerar a redução do meio e a liberação de nutrientes ligados ao sedimento.

Na Figura 20 pode-se observar o percentual das frações PINA, PIA e PO em relação ao estoque total de fósforo. A fração PO, com exceção do ponto PB1, possui participação menor em relação às frações inorgânicas. Em ordem decrescente a fração PO é a seguinte: PB2 > PB1 > PBB5 > PBB4 > PBB3 > PA > PBB1.

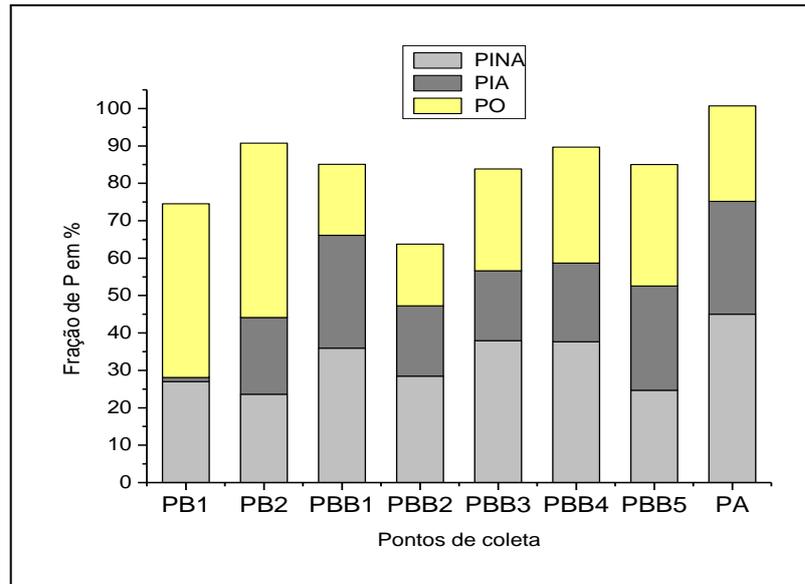


Figura 20: Demonstrativo percentual das frações PINA, PIA e PO em relação ao estoque total de fósforo

Se adotarmos o princípio de que a fração PINA é aquela que possui maior labilidade, diante de alterações químicas do meio, como potencial redox e pH, para disponibilizar seu estoque de fósforo para água intersticial, temos a distribuição apresentada na Figura 21. Uma vez que a porcentagem da fração PINA é semelhante em todos os pontos amostrados, oscilando em torno de 32 %, do estoque total de fósforo (Figura 15), podemos considerá-la como fator predominante na diferenciação entre os pontos de coleta quanto ao risco de eutrofização.

O PB1 com 27% de P disponível (lábil), corresponde a  $141,82 \text{ mg kg}^{-1}$  do fósforo total. No PB2 a disponibilidade de P, atinge 23% do PT, no qual equivale a  $287,17 \text{ mg kg}^{-1}$  de P. O PA apesar de ter apresentado 45% de labilidade porém não representa uma ameaça, pois sua concentração total é baixa.

Nos pontos da barragem do Rio Bacanga (PBB1 a PBB5) a porcentagem de P disponível é menor que as de seus afluentes e do Rio Anil (Figura 21), ficando entre 25% e 38%, porém em termos de disponibilidade em  $\text{mg kg}^{-1}$  de P no sedimento bruto foi maior.

O PBB2 apresentou  $1466,44 \text{ mg kg}^{-1}$  de PT com  $417,56 \text{ mg kg}^{-1}$  de P disponível. O PBB3 com porcentagem de disponibilidade de P igual a 38%, equivalente a  $363,30 \text{ mg kg}^{-1}$  de P. O PBB4 é o que mais apresentou labilidade de fósforo, apontando uma porcentagem de 38% de  $1360,11 \text{ mg/kg}^{-1}$  de P, o que

corresponde a  $512,22 \text{ mg kg}^{-1}$ . No PBB5 o P - lábil é de 25% do PT, o equivalente a  $243,87 \text{ mg kg}^{-1}$ .

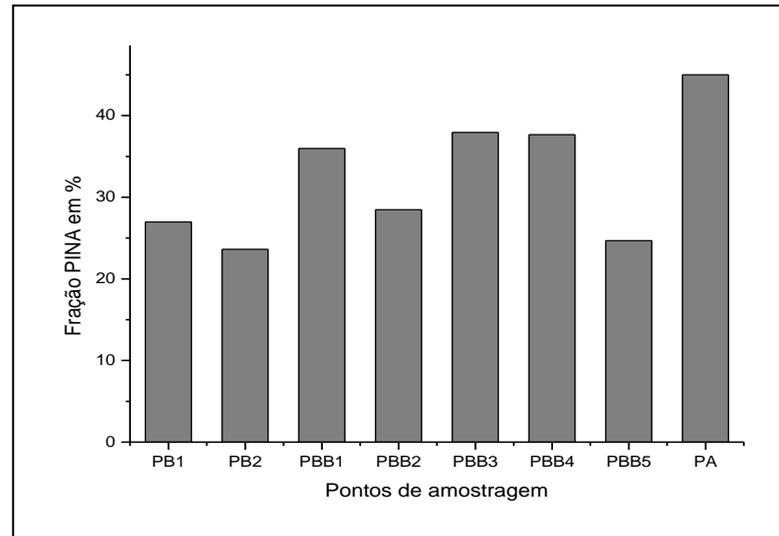


Figura 21: Distribuição de PINA por ponto de coleta.

#### 5.4 Potencial hidrogeniônico (pH) nos sedimentos superficiais.

O pH determina a distribuição das espécies de fósforo em solução, ou seja, controla a solubilidade e a formação de complexos. O pH variou entre 4,42 e 7,86.

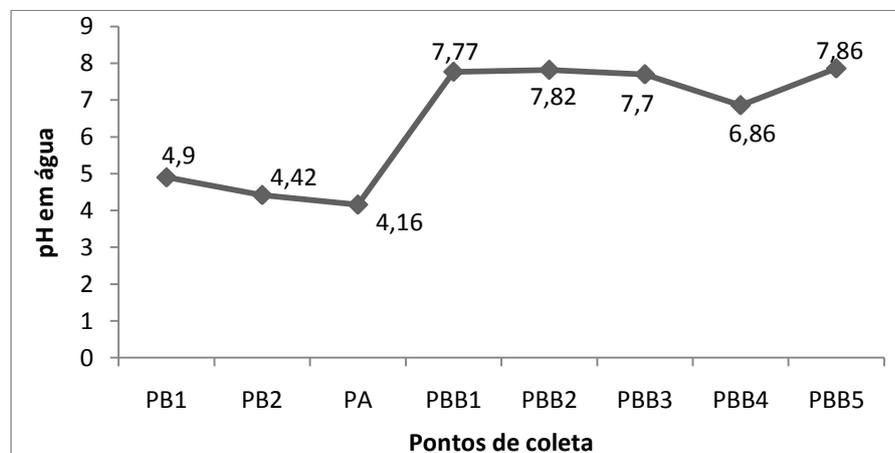


Figura 22: Pontos de coleta e seus respectivos pH em água.

Esses dados se mostram heterogêneos, com grandes variações. Porém, valores mais altos de pH foram observados nos sedimentos da barragem do Rio Bacanga: PBB1, PBB2, PBB3 e PBB5 na represa.

No PA do Rio Anil e PB1 e PB2 dos afluentes do Rio Bacanga o pH mostrou-se baixo, variando entre 4,16 e 4,90. Nos pontos PBB1, PBB2 e PBB5 da barragem do Rio Bacanga o pH teve uma elevação nos valores, ultrapassando a neutralidade. Os valores de pH mais básicos observados nestes pontos pode ser explicado pela influencia antrópica através de efluentes gerados pela massa urbana que ocupa sua margem. Os valores de pH mais ácidos desfavorecem a adsorção de fósforo pelos argilominerais, enquanto em valores de pH próximos da neutralidade, como aqueles observados nos sedimentos coletados na represa do Bacanga (PBB1 a PBB5), a adsorção de fósforo é favorecida.

Para uma melhor visão do fracionamento, a Tabela 5 mostra um resumo do estudo feito com os sedimentos dos rios Anil e Bacanga.

Tabela 5: Resumo do fracionamento do fósforo com fração granulométrica e pH.

Amostra Fração	Afluentes do Rio Bacanga		Rio Bacanga					Rio Anil
	PB1	PB2	PBB1	PBB2	PBB3	PBB4	PBB5	PA
PT mg Kg <sup>-1</sup>	525,82	1215,16	877,91	1466,44	957,35	1360,11	987,93	4,0
PO mg Kg <sup>-1</sup>	244	566,02	172,84	242,33	261,43	420,22	319,73	1,02
PI mg Kg <sup>-1</sup>	125,05	562,33	800,81	1165,69	684,87	1248,22	654,47	2,18
PINA mg Kg <sup>-1</sup>	141,82	287,17	315,85	417,56	363,3	512,22	243,87	1,8
PIA mg Kg <sup>-1</sup>	6,1	249,31	264,61	276,88	178,9	286,14	275,22	1,21
pH	4,9	4,42	7,77	7,82	7,7	6,86	7,86	4,16
%Areia	51,2	26,13	0,52	0,58	1,81	0,54	0,46	99
%Silte	41,14	67,89	99,24	99,27	97,66	99,2	99,52	0,01
%Argila	7,66	5,98	0,24	0,15	0,53	0,26	0,02	1,55

### 5.5 Distribuição e partição geoquímica de fósforo como indicadores ambientais.

A distribuição e partição geoquímica de fósforo em sedimentos superficiais foram avaliadas como indicadores da qualidade ambiental e dos processos estuarinos predominantes ao longo dos rios Anil e Bacanga para elucidar qual a predominância atual das fontes naturais e antrópicas de fósforo. A partição geoquímica do PT nos sedimentos nas frações PI e PO mostram uma tendência de acúmulo de fósforo nos sedimentos. As concentrações de todas as frações geoquímicas apresentam-se dentro da faixa relatada para outros ambientes marinhos estudados recentemente, onde a produtividade primária é limitada pelos teores de fósforo em suas águas. Na Tabela 6 estão relacionados alguns trabalhos mostrando a nossa realidade referente aos estuários.

Tabela 6: Relação de alguns trabalhos sobre fracionamento de fósforo.

Local	PT mg Kg <sup>-1</sup>	PI mg Kg <sup>-1</sup>	PO mg Kg <sup>-1</sup>	Referencia
Manguezal vivo – Mauá – Baía de Guanabara - RJ	250,00-449,00	5,00-78,00	231 -371	Mendes Filho (2009) <i>apud</i> Borges, 2003
Dinâmica do fósforo em sedimento de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação	159-533	5 - 403	0,1 - 463	Borges, 2006
Manguezal de Itacuruçá – Baía de Sepetiba – R	105,00-153,31	89,07-149,87	15,93-59,71	Oliveira Jr, 2007
Rio Bacanga-São Luis-MA.	398,65-503,55	178,6 - 209,5	268,8-290,6	Protazio, 2004
Sedimento de manguezal vivo – Estuário do rio Paciência – Paço do Lumiar – MA	84,94-574,12	39,37-203,39	8,99-423,46	Mendes Filho, 2009
Distribuição das frações do fósforo nos sedimentos dos sistemas hídricos de São Luis-MA	525,82-1466,44	125,05-1248,22	172,84-566,02	Este trabalho

A resolução CONAMA 344/04, estabelece diretrizes gerais para a avaliação do material a ser dragado, recomendando como valor alerta para PT a

concentração de 2000 mg kg<sup>-1</sup>. No presente trabalho a maior concentração de PT obtida foi de 1466,44 mg kg<sup>-1</sup>, abaixo do valor alerta citado na CONAMA 344/04. Portanto, este valor alerta proposto é muito alto, não condizendo com a realidade dos sistemas estuarinos brasileiros até o momento.

Com base no índice de poluição por fósforo em sedimento bruto, proposto por Cazati apud Zhang *et al.* (2008), em todos os pontos do Rio Bacanga e seus afluentes encontramos concentrações de PT maiores que 500 mg kg<sup>-1</sup> (moderadamente poluídos). Foi observado na represa do Rio Bacanga (PBB1 a PBB5) e seus afluentes (PB1 e PB2) no qual podemos destacar o PBB2 com 1466,44 mg kg<sup>-1</sup>, PBB4 com 1360,11mg kg<sup>-1</sup> e PB1 com 1215,16 mg kg<sup>-1</sup>, pontos altamente poluído. O único ponto que apresentou concentração abaixo de 500 mg kg<sup>-1</sup> foi o PA (4mg kg<sup>-1</sup>), isto pode ser justificado pela esmagadora presença de areia, a qual não adsorve o fósforo. Por isso, independente da altíssima carga de esgoto doméstico, o sedimento aparece como não poluído. Porém, o fósforo presente no sedimento será uma grande ameaça para a qualidade da água e um fator preponderante na determinação do estado trófico deste estuário, mesmo com a redução da carga externa.

## 5.6 Análise do Componente Principal (PCA)

Na Figura 23, pode-se observar no gráfico de escore (*score*), PC1 *versus* PC2, os quais explicam, respectivamente, 93% e 5% da variância; juntos respondem por 98% da variância explicada. Pode-se observar que as amostras de sedimento da represa do Bacanga (PBB1 a PBB5) ficaram agrupadas sendo fortemente discriminadas pela componente PC1. Por sua vez, os sedimentos dos afluentes do Rio Bacanga (PB1 e PB2) e do Rio Anil (PA) não apresentaram agrupamentos. Esta oposição ao longo do PC1 indica diferença significativa nas variáveis envolvidas na matriz. Nesta direção, com o auxílio do gráfico de pesos (*loadings*), pode-se observar que as variáveis que explicam a distribuição das amostras são, para PC1, silte (+0,74) e areia (-0,68). Para PC2, o fósforo inorgânico, PINA (-0,43) e PIA (-0,57) , e no sentido positivo a MO (+0,2) e PO (+0,65), com pequena presença da argila (+0,1).

Observa-se que quanto maior a concentração de MO maior a presença de PO. O pH e a CTC dos sedimentos estão próximo de zero no eixo PC2 e, portanto, não indicam nenhuma correlação entre os mesmos e as frações orgânicas (PO) e inorgânica do fósforo (PINA e PIA).

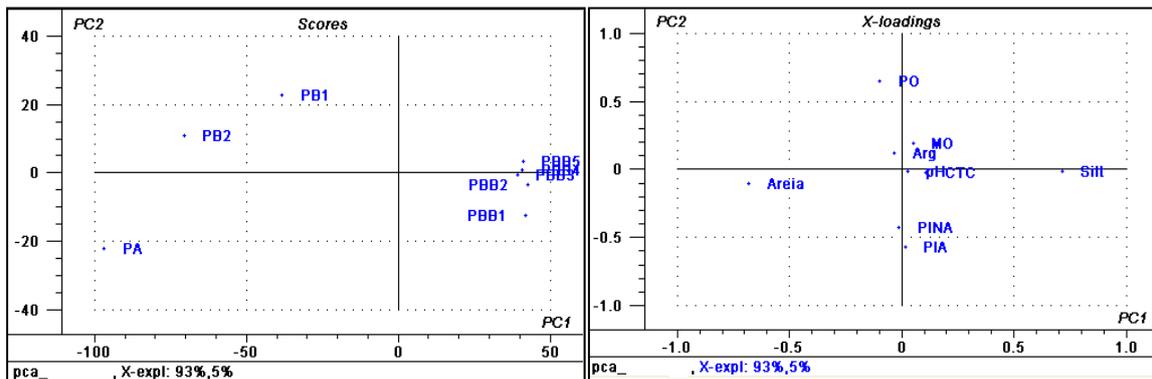


Figura 23: Gráfico escore para os dois primeiros componentes principais, PC1 x PC2 (esquerda). Gráfico de pesos para os dois componentes principais, PC1 e PC2 (direita).

## 5.7 Isotermas de Adsorção

As curvas de adsorção, baseadas no equilíbrio químico, têm sido usadas para determinar a capacidade de armazenamento de fósforo no sedimento. As curvas indicam a energia de ligação do fósforo aos sedimentos, a capacidade máxima de adsorção e a concentração de equilíbrio de fósforo (BROGGI, 2004). De acordo com esse autor, a capacidade máxima de adsorção de fósforo é importante indicador do reservatório de fósforo nos sedimentos.

As curvas de cada modelo foram traçadas a partir dos valores das concentrações de equilíbrio e a quantidade adsorvida. Foram escolhidos quatro pontos para o estudo da capacidade de adsorção: PB1 (Figura 24), PB2 (Figura 25), PBB2 (Figura 26) e PA (Figura 27). Essa escolha foi efetuada de acordo com os resultados obtidos, no qual algumas amostras não se ajustaram em nenhum modelo trabalhado.

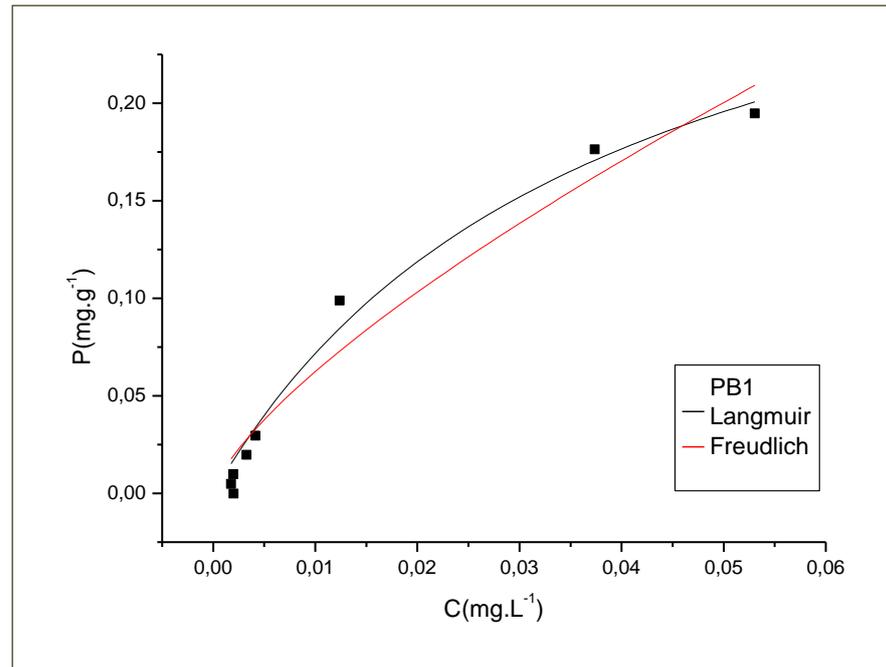


Figura 24: Isothermas de adsorção de P do PB1 pela fração < 0,063 mm de sedimento.

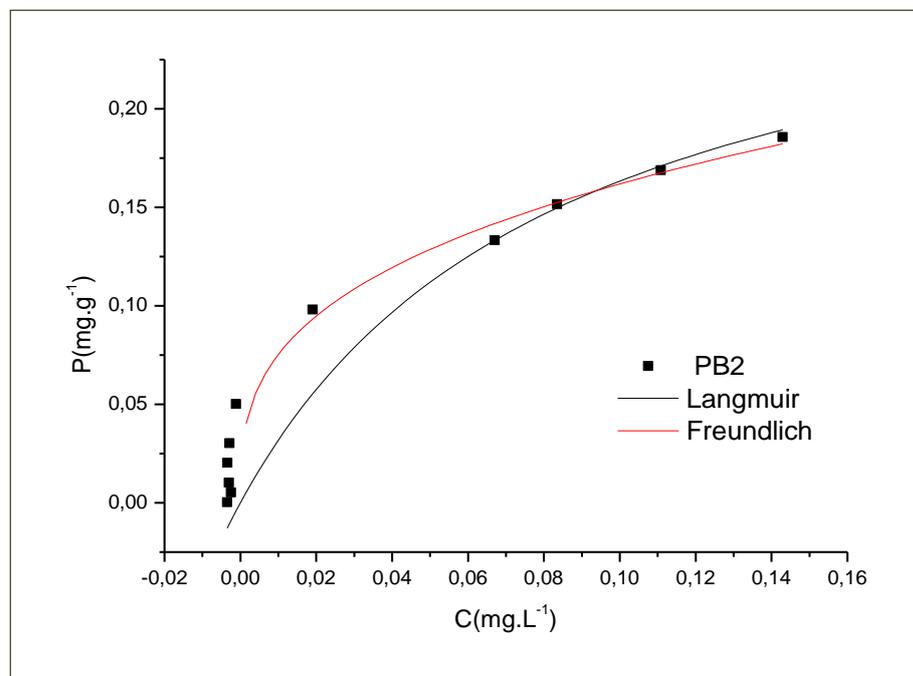


Figura 25: Isothermas de adsorção de P do PB2 pela fração < 0,063 mm de sedimento.

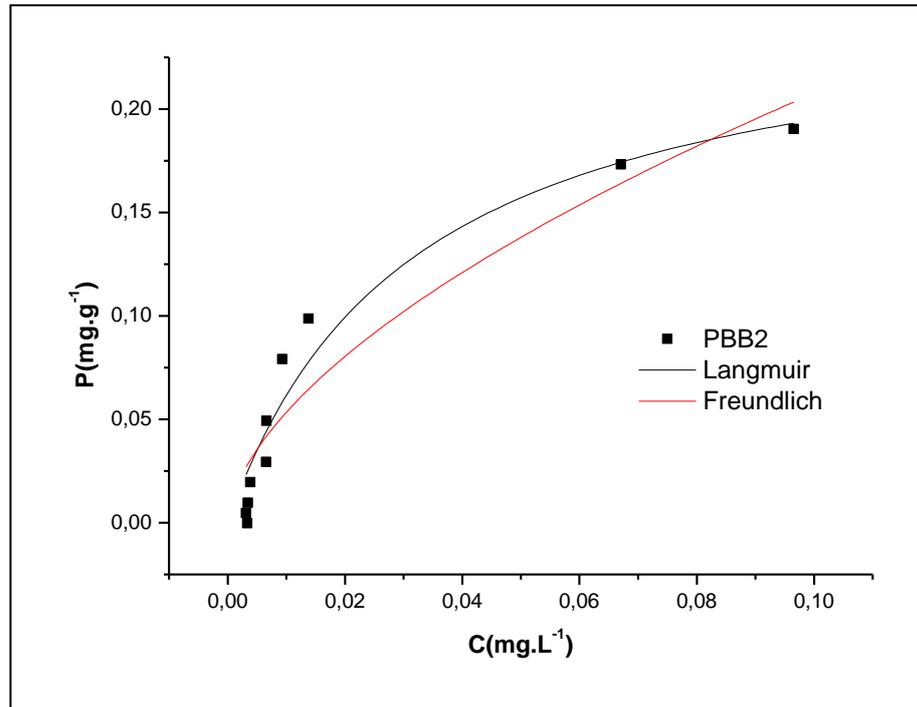


Figura 26: Isothermas de adsorção de P do PBB2 pela fração  $< 0,063\text{ mm}</math> de sedimento.$

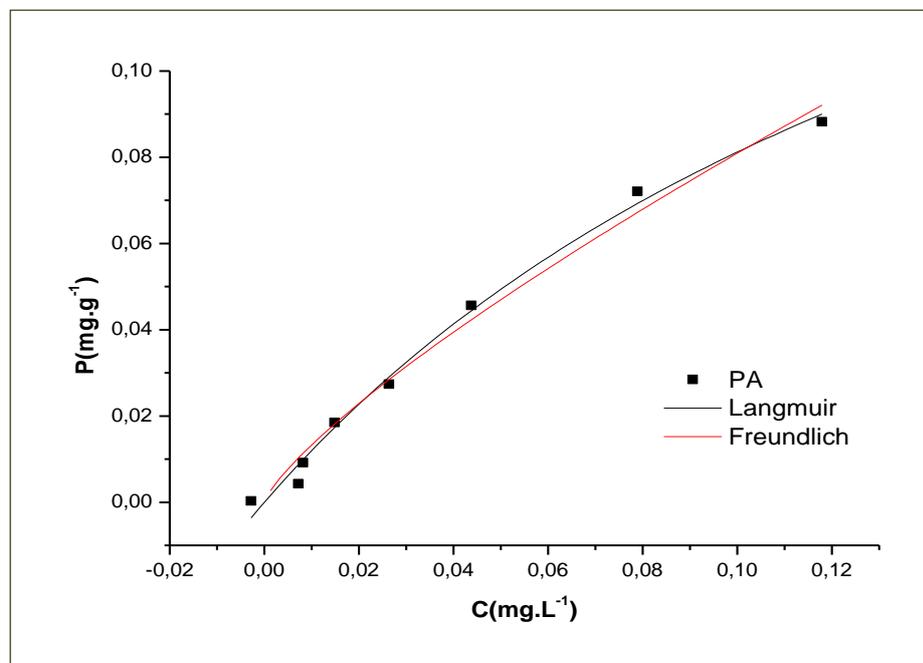


Figura 27: Isothermas de adsorção de P do PA pela fração  $< 0,063\text{ mm}</math> de sedimento.$

Como o pH é uma variável que interfere diretamente na adsorção do fósforo, mediu-se o pH da solução inicial e posteriormente da solução de equilíbrio.

De acordo com os dados, as curvas mostraram-se favoráveis para a adsorção de fósforo pelo sedimento. As isotermas podem ser representadas por equações matemáticas usadas para fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais, bem como a afinidade dos adsorventes pelos adsorvatos. Os valores das constantes calculadas com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de determinação e seus parâmetros são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Sedimento	Langmuir						Freundlich		
	$P_{máx. Teó.}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$P_{máx. Cál.}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	pH Inicial	pH Equil.	$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$	n	$K_F$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$
PB1	0,344	0,1742	5,72	5,50	26,307	<b>0,9819</b>	<b>1,38</b>	1,755	<b>0,9597</b>
PB2	0,301	0,18535	5,53	5,35	11,797	<b>0,8353</b>	<b>3,01</b>	0,347	<b>0,9199</b>
PA	0,227	0,039	7,06	6,94	5,5333	<b>0,9929</b>	<b>1,27</b>	0,492	<b>0,9875</b>
PBB2	0,238	0,1530	6,91	6,93	30,831	<b>0,9351</b>	<b>1,69</b>	0,807	<b>0,9037</b>

Onde P, indica a quantidade máxima de adsorção;  $K_L$  e  $K_F$  são as constantes de Langmuir e Freundlich, respectivamente, e forneceu informação da capacidade de adsorção teórica;  $R^2$  é o coeficiente de determinação e permitiu prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção foi favorável ou desfavorável;  $\chi^2$  indica a dispersão dos pontos das isotermas; n é o grau de heterogeneidade do sistema, um parâmetro empírico específico da equação de Freundlich e seus valores na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável.

Na literatura encontramos trabalhos com aplicação de adsorção com uma variedade de adsorventes que, assim como neste trabalho, utilizaram os parâmetros citados na Tabela 7 para traduzir seus resultados, tais como: utilização de carvões adsorventes (MEZZARI, 2002) Adsorção de fósforo em sedimentos (PELLEGRINI, 2007) e adsorção em casca de arroz (RIBEIRO, 2012).

Analisando os resultados na Tabela 7, observa-se que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para descrever a adsorção de P no sedimento dos rios Anil e Bacanga, devido apresentarem um melhor valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), indicando que a adsorção foi bastante favorável para este modelo. O parâmetro grau de heterogeneidade do sistema ( $n$ ) apresentou valores entre 1 e 3, o que indica adsorção favorável para ambos os sistemas de adsorção.

### **5.8 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho**

Os sedimentos são portadores principais dos elementos traço na hidrosfera. Partículas de sedimentos são constituídos por materiais derivados de solo, rocha, e entradas antropogênicas. Principais componentes de sedimentos incluem argila, quartzo, feldspato, vários minerais de silicato, gibbsita e carbonato de cálcio e matéria húmica.

As propriedades de sedimento depende da sua porcentagem de composição mineral e de matéria orgânica. A análise mineral é a área mais elevada da pesquisa. No presente estudo foi feita uma tentativa para investigar a análise qualitativa de minerais sedimentar nas amostras coletadas nos rios Anil e Bacanga através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho, no qual essa técnica como ferramenta analítica apresenta uma série de vantagens, pois é preciso, de baixo custo e confiável. A quantidade de amostra necessária é na faixa de miligrama e o procedimento de amostragem é simples. A interpretação dos espectros no infravermelho obtidos foi feita num primeiro momento pelo perfil do espectro e presença de bandas características de grupos funcionais. A região mais característica de um espectro de ácidos húmicos é aquela entre  $900$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  por apresentar bandas de vibração de grupos carboxílicos, carboxilatos, fenílicos, ésteres, amidas, aminas, etc (SAMPAIO, 2000).

Nesse contexto, nas Figura 28, 29 e 30 estão os espectros vibracionais na região do infravermelho no modo transmitância, das amostras de sedimento. A região utilizada foi o infravermelho médio de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros das amostras dos sedimentos avaliados neste trabalho, de modo geral, apresentaram semelhanças bastante expressivas. Nos quais podemos observar a intensificação de

bandas na região entre 1200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  o que caracteriza presença de grande quantidade de matéria húmica e minerais em que o P pode está contido. Na Tabela 8, estão apresentados as frequências de transmitância dos picos nos espectros de cada local na unidade ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabela 8: Banda de estiramento sugerida por alguns autores para diferentes minerais em sedimentos.

<b>Minerais</b>	<b>Frequência (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Referências</b>
<b>Quartzo</b>	458 & 455; 690-693; 775; 800	HLAVAY et al., (1978); COATES (1977); SCHNITZLER, (2008)
<b>Caulinita</b>	908; 1035-1030; 3620; 3696-3695 $\text{cm}^{-1}$	RUSSELL, (1987); SUMMER (1995)
<b>Carbonatos</b>	715-710; 875-870; 1441-1435; 1800-1795 2520-2515	RAVISANKAR ,(2006) SCHNITZLER, (2008)
<b>Apatita</b>	965; 1044; 602	SCHOLZ, (2001)
<b>Feldspato</b>	410-405 $\text{cm}^{-1}$ ; 540-535 & 630-625	White, (1971)
<b>Ácido húmico</b>	900 e 1800	SAMPAIO, (2000)

Ao comparar as frequências encontradas com a literatura disponível, os minerais como quartzo, feldspato, ortoclásio, caulinita, apatita e carbonatos foram identificados. Analisando os gráficos de infravermelho, segue a discussão sobre os principais minerais detectados:

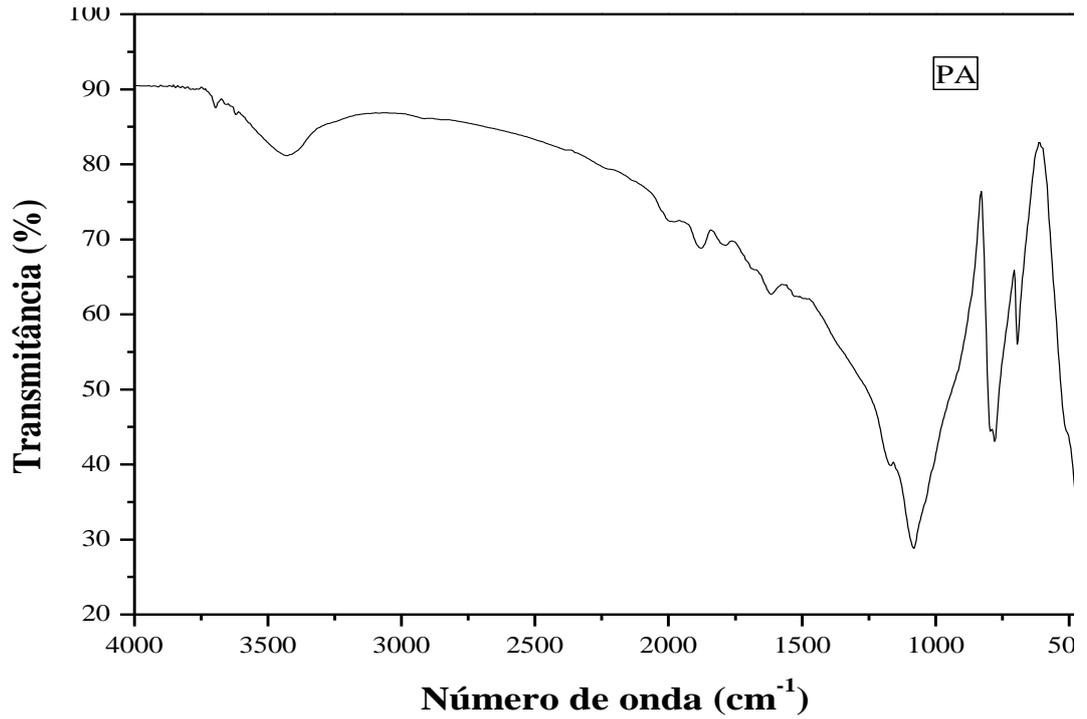


Figura 28: Espectros de infravermelho dos sedimentos do Rio Anil.

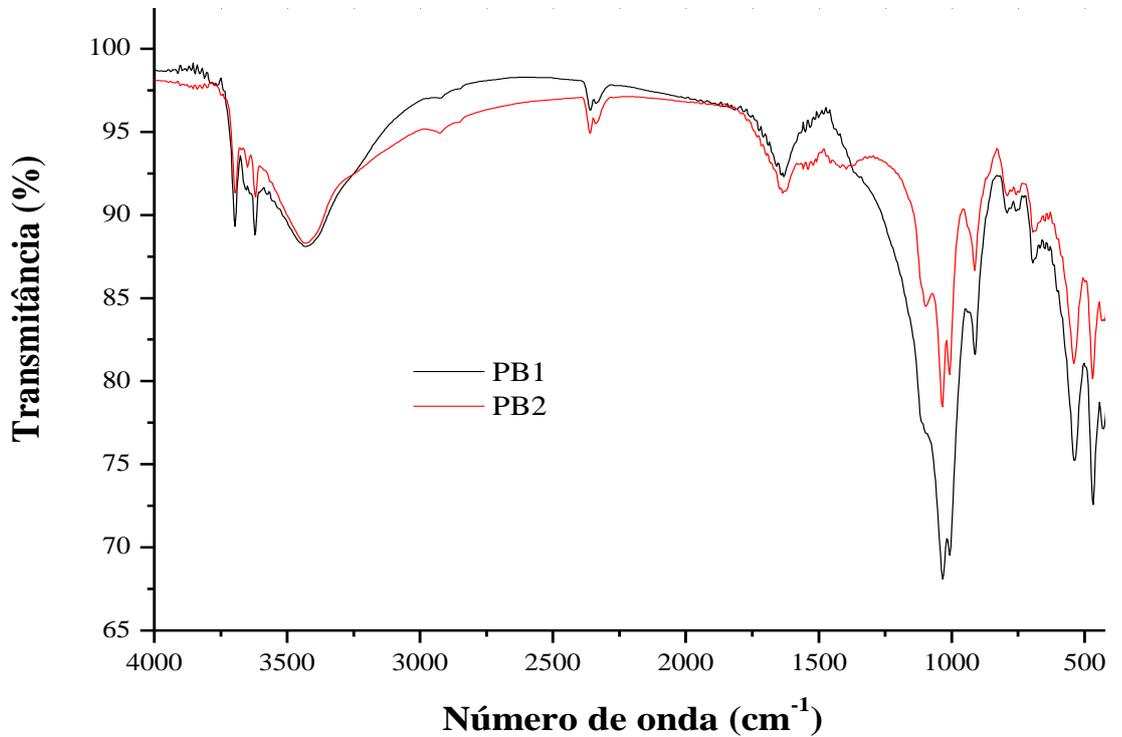


Figura 29: Espectros de infravermelho dos sedimentos dos afluentes do Rio Bacanga.

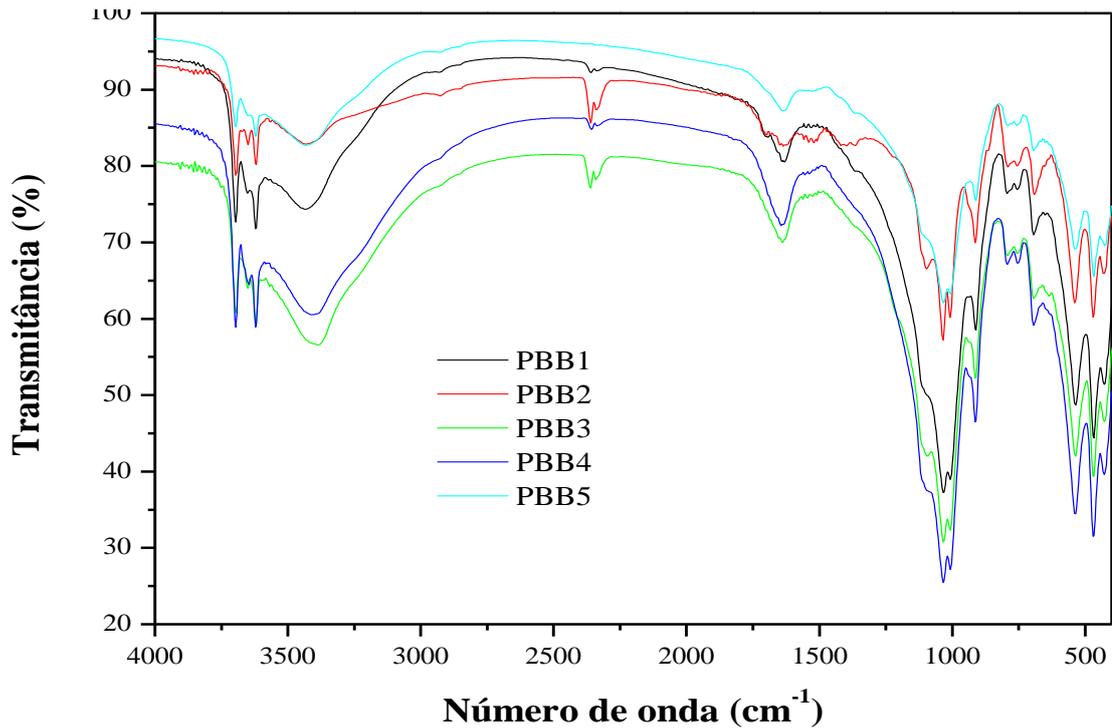


Figura 30: Espectros de infravermelho dos sedimentos da barragem do Rio Bacanga.

Quartzo: Um dos minerais mais abundantes do mundo e também um dos constituintes mais importantes da crosta terrestre. Quimicamente é o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Pode-se observar a partir dos gráficos que aparece em torno de 455-450, 510-505, 695-690, 780-775 e 800-795  $\text{cm}^{-1}$  no qual sugere a presença de quartzo nas amostras (RAVISANKAR, 2006 *apud* REIG *et al.*, 2002). A principal característica do quartzo é um duplete que aparece em torno de 800 e 750  $\text{cm}^{-1}$ . Tal observação ficou clara em todas as amostras, principalmente no PA (Tabela 9). É importante ressaltar que, qualquer ligeiro desvio no pico pode ser devido a impurezas, defeitos nos cristais ou substituição isomorfa (YARIV & MENDELOVICI, 1979). A Tabela 9 revela as frequências de vibração na região do infravermelho encontradas nas amostras.

Tabela 9: Frequências de absorção de IV observadas nas amostras de sedimento dos rios Bacanga e Anil.

<b>Amostra</b>	<b>Frequências de absorção (cm<sup>-1</sup>) observadas.</b>
<b>PB1</b>	400; 470; 550; 750; 850; 900;1000; 1550; 2300; 3300; 3600; 3700.
<b>PB2</b>	400; 470; 550; 750; 850; 900;1000; 1550; 2300; 3300; 3600; 3700.
<b>PBB1</b>	400; 470; 550; 750; 850; 900;1000; 1050; 1550; 2300; 3300; 3600; 3700.
<b>PBB2</b>	400; 470; 550; 750; 850; 900;1000; 1050; 1550; 2300; 3300; 3600; 3700.
<b>PBB3</b>	400; 470; 550; 750; 850; 900;1000; 1550; 2300; 3300; 3600; 3700.
<b>PBB4</b>	400; 470; 550; 750; 850; 900;1000; 1050; 1550; 2300; 3300; 3600; 3700.
<b>PBB5</b>	400; 470; 550; 750; 850; 900;1000; 1050; 1550; 2300; 3300; 3600; 3700.
<b>PA</b>	450; 470; 690; 750; 900; 1000; 1050; 1600; 1750;1800; 1900; 3600; 3700.

Feldspato é o nome de uma importante família de minerais, do grupo dos tectossilicatos, constituintes de rochas que formam cerca de 60% da crosta terrestre. Desenvolvem-se em muitos tipos de rochas metamórficas como também podem ser encontrados em alguns tipos de rochas sedimentares. A fórmula geral para feldspato pode ser escrita como  $WZ_4O_8$  em que W pode ser um Na, K, Ca e / ou Ba e Z é Si e / ou Al, o Si: Al proporção variando de 3:1 a 1:1. Uma vez que todos feldspatos contêm um certa quantidade mínima de Al, a fórmula geral pode ser um pouco mais especificamente indicado como  $WAl (Al, Si) Si_2O_8$ , a variável (Al, Si) pode ser equilibrada pela variação nas proporções de univalente e bivalente cátions. A partir da Tabela 8, os picos de absorção de IV aparecendo em 410-405  $cm^{-1}$ , 540-535  $cm^{-1}$  & 630-625  $cm^{-1}$  foram designados para Feldspato (WHITE, 1971).

Carbonatos: Constituído pelos minerais que contem o ânion  $(CO_3)^{2-}$  que incluem a calcita e aragonita (carbonato de cálcio), dolomita (carbonato de

magnésio/cálcio) e siderita (carbonato de ferro). Carbonato são geralmente depositados em ambientes marinhos, quando conchas se acumulam no chão do mar. Os picos de IV atribuídos às calcitas aparecem em 715 - 1795 e 2520 - 2515  $\text{cm}^{-1}$  (REVISANKAR et al, 2006).

Caulinita: é um mineral com composição química  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Trata-se de um mineral branco produzido por desgastes químicos de feldspatos. A presença de estiramento em 3690, 3620, 1030 e 475  $\text{cm}^{-1}$  indicam presença de caulinita (WHITE, 1971; RAVISANKAR et al.,2006). A caulinita tem característica de transmitância de IV no intervalo 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com Russel (1987), se forem observados quatro picos na região de 3697-3620  $\text{cm}^{-1}$  é dito que o mineral encontra-se no estado ordenado. No entanto, no presente estudo, apenas dois picos são observados em 3690 e 3620  $\text{cm}^{-1}$ , isto sugere que o mineral está no estado desordenado.

Apatita: é um mineral do grupo dos fosfatos, com as seguintes variantes: hidroxiapatita, fluorapatita, e clorapatita, assim nomeados por causa de altas concentrações de íons Hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), Fluoreto ( $\text{F}^-$ ), e Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), respectivamente, em sua estrutura cristalina. Sua fórmula geral (que apenas explicita a sua composição essencial) é  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ . Fosforita é o nome dado à apatita impura. A espectroscopia no infravermelho em parte do núcleo da apatita, mostra bandas de transmitância correspondentes às vibrações do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  nas frequências iguais a 965  $\text{cm}^{-1}$ , 1044  $\text{cm}^{-1}$  e 602  $\text{cm}^{-1}$  (SCHOLZ, 2001). A presença de bandas bem definidas entre 3600-3500  $\text{cm}^{-1}$  mostra a existência da  $\text{OH}^-$  na estrutura desta apatita. A presença de flúor é reafirmada pelo valor elevado da frequência de vibração do  $\text{OH}^-$  (735  $\text{cm}^{-1}$ ) dentro do modelo proposto por Santos & Clayton (1995).

## Capítulo 6



*Conclusão*

## 6 CONCLUSÃO

No presente estudo foram feitas análises sobre o estoque total de fósforo e suas frações geoquímicas nos rios Bacanga e Anil, no qual considerando os resultados obtidos podemos concluir que:

➤ Os resultados do fracionamento granulométrico do sedimento para o Rio Bacanga e seus afluentes, através da pipetagem, demonstraram predomínio de sedimento fino;

➤ As concentrações de fósforo total, inorgânico e orgânico nos sedimentos dos rios Anil e Bacanga apresentam-se acima da faixa relatada por outros trabalhos realizados em ambientes marinhos brasileiros, com presença de atividade antropogênica. As concentrações de fósforo total do Rio Bacanga variaram de 877,91 mg kg<sup>-1</sup> a 1466,44 mg kg<sup>-1</sup>, o que permite classificar estes de moderados a altamente poluídos.

➤ É possível visualizar uma grande diferenciação entre os pontos na concentração de fósforo inorgânico não apatítico, sendo que o Rio Bacanga e seus afluentes apresentaram concentrações superiores de fósforo em todas as frações estudadas;

➤ Considerando a fração de fósforo inorgânico não apatítico como a mais lábil ou móvel, a percentagem média permanece em 32% do estoque total de fósforo. No caso de se considerar as frações PINA e PO como lábeis ou móveis, a percentagem média permanece em 65% do estoque total de fósforo. Análise do componente principal (PCA) indicou que o PO está associado a MO e que o teor de silte e argila não afetam a distribuição relativa (percentual) das frações PIA e PINA nos diferentes sedimentos.

➤ O fósforo presente no sedimento representa um grande estoque com expressiva labilidade e poderá ser fonte de fósforo para coluna d'água mesmo depois de hipoteticamente cessarem todas as fontes difusas e não difusas sobre este corpo hídrico.

➤ Os afluentes e a represa que compõem o Rio Bacanga foram caracterizados como impactados pela presença de fósforo, no qual as frações não-

## **Conclusão**

---

apatítico e orgânico são elevadas, e atuam como fonte potencial de fósforo para coluna d'água.

➤ As isotermas de adsorção de fósforo demonstraram que os sedimentos ainda possuem grande potencial para adsorção de fosfato. Isto pode ser um fator mitigador da carga excessiva de fósforo advindo do esgoto não tratado despejado diretamente em suas águas. As curvas de adsorção se ajustaram satisfatoriamente aos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir foi o mais adequado para descrever a adsorção de P nos sedimentos dos rios Bacanga e Anil, pois este modelo apresentou melhor coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), indicando que a adsorção é bastante favorável para este modelo.

➤ As análises de IV a partir de amostras de sedimentos dos oito pontos em estudo sugerem a presença de quartzo, ortoclásio, caulinita, apatita e carbonatos. Entre os diferentes minerais o quartzo é que apresentou-se invariavelmente em todas as amostras.

➤ Os resultados mostraram que a principal fonte de poluição observada no Rio Bacanga foi àquela proveniente dos esgotos domésticos da população que reside nas suas proximidades, apresentando altos valores na concentração de fosfato. Comparando essas concentrações encontradas com as determinadas por Protázio em 2003, observa-se que a concentração de fósforo total do Rio Bacanga na última década triplicou. Embora se deva considerar a variação amostral, admitindo que este aumento do estoque de fósforo se deu em função do aumento populacional, constata-se uma situação de completo abandono das condições sanitárias pelo poder público.

## **PERSPECTIVAS**

Dado a importância que se atribui aos nossos recursos hídricos e ao seu significado para a ilha do Maranhão, é necessário o desenvolvimento mais aprofundado de um estudo das frações geoquímicas mediante a utilização de técnicas de difração de raios-x, fluorescência de raios-x e térmicas.

## *Capítulo 7*



*Referências*

## REFERÊNCIAS

- ADELI, A.; VARCO, J. J.; ROWE, D. E. Swine effluent irrigation rate and timing effects on Bermudagrass growth, nitrogen and phosphorus utilization, and residual soil nitrogen. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.681-686, 2003.
- ANWENCHÃO, W. C. Phosphate adsorption characteristics at the sediment water interface and phosphorus fractions in Nansi Lake, China, and its main inflow rivers. Faculdade de Ciências e Engenharia do Ambiente. **Springer Science + Business Media B.V.** 2008.
- ARAÚJO, E. P.; TELES, M. G. L.; LAGO, W. J. S.. Delimitação das bacias hidrográficas da Ilha do Maranhão a partir de dados SRTM. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 14, 2009, Natal. **Anais...** Natal: INPE, p. 4631-4638, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Rochas e solos: terminologia**, NBR 6502/95. Rio de Janeiro, p. 18, 1995..
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B.; *Chemometrics: A Practical Guide*. **Wiley-Interscience**, NewYork, 1998.
- BERBEL, G. B. B. **Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e Plataforma Continental Sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas**. São Paulo – SP, USP. Tese de doutorado, 102p. 2008. Disponível em:<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-25062008-152427/>>. Acesso em 05 de dez. de 2011.
- BOERS, C.M.P.; VAN RAASPHORTS, W.; VAN DER MOLEN, D. T. Phosphorus Retention in Sediments. **Water Science and Technology**. v. 37, p. 31-39, 1998.

## Referências

---

- BOHN, H.; MCNEAL, B.; O'CONNOR, G. **Soil Chemistry**. 2nd. Ed. Toronto: John Wiley, 341p. 1985.
- BORGES, A. C. **Dinâmica do fósforo em sedimento de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação**. Niterói- RJ, Curso de Pós Graduação em Geociências, UFF. Dissertação de Mestrado, 66 p. 2006.
- BROGGI, F. **Adsorção e disponibilidade de fósforo em solos com diferentes composições mineralógicas**. Curso de Pós Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco. Dissertação de Mestrado, 54p, 2004.
- BURRUS, D.R.L.; THOMAS, J.; DOMINIK, J.P. Seasonal delivery of the particulate forms of phosphorus to lake geneva from the upper Rhone river. Vernet, **Aquat. Sci.** 52, p. 221-235 1990.
- CARIDADE, E.O.; SANTOS, M.C.F.V. Análise Espacial da Situação Sanitária e sua Consequência na Distribuição de Casos de Hepatite A na Bacia do Rio Anil, São Luís-MA. **Revista Brasileira de Cartografia**, São Luis-MA, p. 145-150, 2007.
- CAVALCANTE, P.R.S.. **Etude sur la mobilisation de phosphore, des formes et azotées et de quelques métaux associés dans les vases eutrophes: Expérimentation sur les vases de l'Erdre "in situ" et em laboratoire**. Université de Nantes. Tese de doutorado, 187 p. 1995.
- CAZATI, C. A. MACHADO, E.C. **Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá**. Pontal do Paraná, PR. Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Universidade Federal do Paraná. Dissertação de mestrado, 95 p. 2010.
- COATES JP. The IR analysis of Quartz and Asbestos, Nelieth Offset Ltd. **Chesham, England**, 1977.

**Referências**

---

- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T. e RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho cango por derivados da o-carboximetilquitosona hidrofobicamente modificados. **Química Nova**. V. 34, n. 5, p. 764 – 770, 2011.
- DIAS, J. M. A. Análise Sedimentar e o Conhecimento dos sistemas marinhos. **e-books**. 84 p. 2004. Disponível em: < [http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/eb\\_Sediment.html](http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/eb_Sediment.html)>. Acesso em: 12 de dez. de 2012.
- DYER, K. R. **Estuaries: A Physical Introduction**, 1ª ed., Wiley: New York, 195p., 1997.
- EMBRAPA, 1999 – **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. EMBRAPA Solos, EMBRAPA Informática Agropecuária; Organizador Fábio Cesar da Silva, Brasília. 370p.
- ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 602p., 1988.
- FAIRBRIDGE, R. W. The encyclopedia of geomorphology. **Encyclopedia of Earth Sciences Series**. Vol. III. Dowden, Hutchinson & Ross Inc. Stroudsburg, p. 325-330, 1989.
- FONSECA, Gizele Araújo Borba. **Contribuição antrópica na poluição de reservatórios hidrelétricos: o caso da usina hidrelétrica de São Simão-GO/MG**. Programa de pós-graduação em planejamento energético, UFRJ. Dissertação de Mestrado, 129p. 2010. Disponível em: [www.ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/fonseca\\_barbosa.pdf](http://www.ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/fonseca_barbosa.pdf).
- FRATOSO JUNIOR, C. R.. **Uma Avaliação integrada do assoreamento e da poluição urbana sobre a qualidade da água na embocadura estuarina de São Luis-MA**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 20 p, 2005. Disponível em: <<http://www.ctec.ufal.br/professor>> . Acesso em: 15/06/2011.

- HLAVAY J; JONAS, K; ELEK, S and INCZEDY, J. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods-II. Investigation on quartz and feldspar. **Clay Minerals**. 26, p. 139-143, 1978.
- IBGE (Instituto brasileiro de Geografia e Estatística) Lavoura, 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 20 de fev. de 2012.
- IMESC (Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos). **Situação ambiental da ilha do Maranhão. Secretário de Estado de Planejamento, Orçamento e Gestão**. Governo do Estado do Maranhão, 57p, 2011.
- LEVESQUE, M; SCHINITZER, M. Organometallic Interactions in soils: Preparation and properties of fulvic acid-metal phosphates. **Journal: Soil Science**. v. 103, p. 183 – 190, 1967.
- LIBES, S. M. *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. New York: **John Wiley & Sons**, 5: 734, 1992.
- LIEBES, S.M. Na Introduction to Marine Biogeochemistry. **John Willey & Sons**. p. 383, 2003.
- LIMA, J. V. **Variáveis hidroquímicas e frações de fósforo na água de microbacias urbanas de Bom Jesus/PI**. Bom Jesus.UFPI, Monografia, 57p. 2010. Disponível em: <[http://www.incttmcocean.com.br/pdfs/Monografias/Dissertacoes\\_mestrado/17\\_LimaUFPI.pdf](http://www.incttmcocean.com.br/pdfs/Monografias/Dissertacoes_mestrado/17_LimaUFPI.pdf)> Acesso :09/12/2011.
- LIMA, E. A. M. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do Rio Botafogo, Pernambuco**. Recife – PE, UFPE. Tese de doutorado, 205p. 2008.

**Referências**

---

- LOPEZ, P.; LLUCH, X.; VIDAL, M.; MORGUI, J. A. Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. **Estuar Coast Shelf Sci.**, London, v. 42, p. 185–196, 1996.
- MACEDO C.F; SIPAÚBA-TAVARES L. H.. Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: Conseqüências e recomendações. **Bol. Inst. Pesca.** v.36, p.149-163, 2010.
- MANSOR, M. T. C. **Potencial de poluição de águas superficiais por fontes não pontuais de fósforo na bacia hidrográfica do Ribeirão do Pinhal, Limeira/SP.** Campinas/SP FEA-UNICAMP, Tese de Doutorado, 2005.
- MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; ROCHA, C. A. S. Geoquímica de fósforo como indicadora ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe – costa nordeste oriental brasileira, **Química Nova**, v. 30, p.1208-1212, 2007.
- MELO, O. T. **Comportamento biogeoquímico de nutrientes no estuário do Rio Bacanga - Ilha de São Luis.** Belém, Programa de Pós-Graduação em geoquímica e Petrologia, UFPA. Dissertação de mestrado, 118p. 1998.
- MENDES FILHO, N. E.. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).** João Pessoa – PB, UFPB. Tese de doutorado, 162p. 2009.
- MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Florianópolis, Curso Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC. Dissertação de Mestrado, 117p. 2002.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 399p, 1999.

## Referências

---

- NÜRNBERG, G.; PETERS, R. H.; *Berhand. Intern. Verein. Limnol*, 22, 190, 1984.
- OLIVEIRA JR, P. F. F.; PATCHINEELAM, S. R. Comportamento do fósforo sedimentar em um canal de maré no manguezal de Itacuruçá - Baía de Sepetiba. **Livro de resumos expandidos do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica**, Belém – PA, 242: 1-5, 2007.
- PALMA NETO, H. **Efeito da adubação com diferentes formas e concentrações de fósforo disponíveis no substrato de mudas de cafeeiros**. Escola Agrotécnica Federal de Muzambinho. Monografia, 43 p., 2008.
- PARDO, P. RAURET, G; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F. Shortened Screening method for phosphorus fractionation in sediments. Universitat de Barcelona, **Analytica Chimica Acta** v. 508, p. 201–206, 2004.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.30, p.1- 50, 1978.
- 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.
- PAVIA, D. L.. **Introduction to Spectroscopy**, 4th Edition, Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.
- 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.
- PÉREZ, D. V.. **Química na Agricultura**. Disponível em: <[HTTP//creativecommons.org.br](http://creativecommons.org.br)> Acesso em: 10 de set. de 2012.

**Referências**

---

- PELLEGRINI, J. B. R. I. **Adsorção de Fósforo em sedimentos e sua relação com a ação antrópica**. RS, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Dissertação de mestrado, 98p. 2007.
- PORPINO, K. K. P.; BARRETO, M. C. S.; CAMBUIM, K. B.; CarvalhoFilho, J. R.; Toscano, I. A. S.; Lima, M. A. Fe (II) adsorption on *Ucides cordatus* crab shells. **Química Nova**, v.34, p.928-932, 2011.
- PROTAZIO, L. TANAKA S.M.C.N; CAVALCANTE, P.R.S. Avaliação de procedimentos de extração sequencial de fósforo em sedimento. São Luis-MA, Universidade Federal do Maranhão - UFMA. **Revista Analytica**, nº 08, 2004.
- RANNO, S. K.. Fracionamento de fósforo inorgânico em solos de várzea do Rio Grande do Sul. Ver. Bras. **Agrociência, Pelotas**, v.13, p. 47-54, 2007.
- RAVISANKAR, R.; RAJALAKSHMI, A. and MANIKANDAN. Mineral characterization of soil samples in and around saltfield area, Kelambakkam, Tamil Nadu, India. **Acta Ciencia Indica**, p. 341–346, 2006.
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 344 – março de 2004 - Disponível em: <[HTTP://www.mma.gov.br/conama](http://www.mma.gov.br/conama) >. Acesso em 12 de setembro de 2011.
- RIBEIRO, C. M. C. M.. **Comportamento Geoquímico dos Elementos**, Reg.: repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7381/4/4-Elementos.pdf. 2006.
- RIBEIRO, G. A. C.. **Remoção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por adsorção em casca de arroz**. São Luis-MA, Curso Pós Graduação em Química, UFMA. Dissertação de Mestrado, 109 p., 2012.

## Referências

---

- 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.
- ROCHA, Júlio Cesar *et al.* **Introdução à química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- RUSSELL, J. D.. Infrared methods, a hand book of determinative methods in clay mineralogy. Wilson MJ (Ed.), **Blackie & Son Ltd**, NY. p. 11 – 67, 1987.
- RUTEMBERG, K.C..**The Global Phosphorus cycle**. In: Biogeochemistry First Edition. Treatise of Geochemistry. v. 8. 700 p., 2005.
- SAMPAIO, A. Q.. **Caracterização física e química dos sedimentos na área do distrito industrial de Manaus - AM**. Manaus – AM, Curso Pós Graduação em Química de Produtos Naturais, UA. Dissertação de Mestrado, 81 p. 2000.
- SANTOS, R. V. & CLAYTON, R. N. The carbonate content in high-temperature apatite: Na analytical method applied to apatite from Jacupiranga alkaline complex. **Amer. Mineral.** p. 336-344, 1995.
- SANTOS, E. A. **Perfil de concentração das espécies do fósforo e do nitrogênio nas águas das bacias dos rios Bacanga e Anil, São Luis – MA e sua relação com a qualidade da água**. São Luis-MA, Curso Pós Graduação em Química, UFMA. Dissertação de Mestrado. 2011.
- SANTOS, D. R. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema e plantio direto. Santa Maria, **Revista Ciência Rural**, v. 38, p. 576-586, 2008.

**Referências**

---

- SANYAL, S.K.; De DATTA, S.K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Advances in Soil Science, New York**, v.16, p.1-120, 1991.
- SCHNITZLER, D.C. **Avaliação da qualidade de sedimentos de rios da região de Curitiba com ênfase em espécies metálicas**. Curitiba – PR, UFPR. Tese de doutorado, 158p, 2008.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, **Soil Science Society of America**, p.379-438, 1989
- SCHOLZ, R.. Caracterização química e estrutural de fluorapatitas e hidroxiapatita de Mendes Pimentel – Divino das Laranjeiras, **VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica**, Curitiba – Paraná. 2001.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6ª edição, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., 2000.
- SOUZA. B. B. G.. **Caracterização de indicadores sócio-ambientais na Bacia do Rio Anio, São Luis – MA, como subsídio à análise econômico-ambiental do processo de desenvolvimento**. Niterói .Universidade Federal Fluminense, Tese de Doutorado, 158 p., 2005. Disponível em: [http://www.btdt.ndc.uff.br/tde\\_arquivos/8/TDE-2011-04-25T110530Z-2863/Publico/Tese-Gueiros.pdf](http://www.btdt.ndc.uff.br/tde_arquivos/8/TDE-2011-04-25T110530Z-2863/Publico/Tese-Gueiros.pdf). Acesso 09 de dez. de 2011.
- 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.
- SUGUIO, K. **Geologia sedimentar**. 1ª ed. São Paulo: editora Blucher, 2003.
- SUMMER, M.E. Hand book of soil science, University of Georgia, Boca Raton Hondor press, New York,1995.

**Referências**

---

- TAKIYAMA, L. R.; CAVALCANTE, P.R.S. **Controle de Metais Pesados em Ambientes Aquáticos**. São Luís – MA . “III Encontro de Química do Maranhão da UFMA”., 1998.
- VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, v. 62, p. 111-118, 2003.
- UFMA/LABOHIDRO. **Diagnóstico Ambiental do Estuário do Rio Bacanga, Ilha de São Luís-MA: características químicas e biológicas**, 122p., 1998.
- ZHANG, R. Y. *et al.* Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. **Environ Pollut.**, Kidlington, v. 152, p. 366–372, 2008.
- WANG, S.; XIANGCAN, J.; PANG, Y.; ZHAO, H.; ZHOU, X.; WU, F. Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. **J. Coll. Inter. Sci.** p. 289 – 339, 2005.
- WHITE, J. L.. **Interpretation of infrared spectra of soil minerals**. Soil Sci. 112, p. 22-67, 1971.
- YARIV, S.H. and MENDELOVICI, E.. The effects of degree of crystallinity on the infrared spectrum of hematite. **App. Spectroscopy**. 33, p. 410-411, 1979.