**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**DISTRIBUIÇÃO VERTICAL E FRACIONAMENTO
QUÍMICO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DO
RIO TIETÊ (REGIÃO DE PIRAPORA DO BOM JESUS,
SÃO PAULO)**

Ivone Silveira da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

**SÃO PAULO
1996**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DISTRIBUIÇÃO VERTICAL E FRACIONAMENTO
QUÍMICO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DO
RIO TIETÊ (REGIÃO DE PIRAPORA DO BOM JESUS,
SÃO PAULO)**

Ivone Silveira da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome
Presidente:	<u>MARIA CRISTINA MOTTA DE TOLEDO</u>
Examinadores:	<u>MÁRIA SZIKSZAY</u>
	<u>ANTONIO MOZETO</u>

ass.

SÃO PAULO
1996

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005666

**DISTRIBUIÇÃO VERTICAL E FRACIONAMENTO
QUÍMICO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DO
RIO TIETÊ (REGIÃO DE PIRAPORA DO BOM JESUS,
SÃO PAULO)**

Ivone Silveira da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1996

Sumário Geral

	página
Índice de figuras	ii
Índice de tabelas	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix

CAPÍTULO I

Introdução	01
1 Objetivos	02
2 Área estudada	03
2.1 Geomorfologia e geologia local	05
2.2 O rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus: condições ambientais	06

CAPÍTULO II

O fósforo em ecossistemas aquáticos	09
1 Dinâmica - Processos biogeoquímicos	11
2 Fracionamento químico de fósforo em sedimentos	14

CAPÍTULO III

Material e métodos	17
1 Amostragem	18
2 Preparação das amostras	19
3 Métodos analíticos	20
3.1 Difração de raios X	20
3.2 Microscopia eletrônica de varredura	21
3.3 Análise granulométrica	21
3.4 Espectrofotometria na região do infra-vermelho	22
3.5 Espectrometria de plasma (ICP-AES)	25

CAPÍTULO IV

Resultados e discussão	27
1 Caracterização mineralógica e granulométrica dos sedimentos	27
2 Distribuição das formas de fósforo nos sedimentos	33
3 Aspectos geoquímicos do fósforo nos sedimentos	40

CAPÍTULO V

Conclusões	56
Referências bibliográficas	58

Índice de Figuras

FIGURA 1: Mapa de localização da área de estudo (adaptado de EMPLASA, 1984).
+: pontos de amostragem (P1, P2 e P3).

FIGURA 2: Mapa geológico da área de estudo (adaptado de Bistrichi, 1982).

FIGURA 3: O ciclo global do fósforo (adaptado de Fergusson, 1982).

FIGURA 4: Esquema dos processos de mobilização e transporte de fósforo no sistema água-sedimento (adaptado de Provini & Premazzi, 1985).

FIGURA 5: Fluxograma das etapas de laboratório

FIGURA 6: Esquema do equipamento utilizado para a amostragem de sedimentos

FIGURA 7: Esquema dos métodos analíticos empregados para o fracionamento químico do fósforo.

FIGURA 8: Imagem ao microscópio eletrônico de varredura. (A) textura geral dos sedimentos; (B) espectro obtido por EDS, indicando as associações químicas comuns nas várias amostras analisadas.

FIGURA 9: Espectros obtidos por EDS, mostrando as diferentes associações químicas do fósforo nas amostras de sedimento.

FIGURA 10: Imagem ao microscópio eletrônico de varredura: (A) feição geral do sedimento no ponto P1 com gipsita no centro; (B e C) espectros obtidos por EDS para gipsita (B) e possivelmente barita (C).

FIGURA 11: Variação granulométrica nos perfis P1 (Casa do Luiz); P2 (Bancos de Areia) e P3 (Saída de Pirapora).

FIGURA 12: Distribuição vertical das concentrações de fósforo orgânico (Porg), associado a ferro e alumínio (P-Fe/Al), associado a cálcio (P-Ca) e fósforo total ($\Sigma PI + Porg$). Pontos de amostragem: P1 (CL- Casa do Luiz), P2 (BA- Bancos de Areia) e P3 (SP- Saída de Pirapora). As barras horizontais representam os erros relativos encontrados para cada fração.

FIGURA 13: % de fósforo extraída em relação à quantidade de fósforo total ($\Sigma PI + Porg$) nos três pontos amostrados (P1, P2 e P3), $n = 11$ para cada ponto.

FIGURA 14: Distribuição vertical das concentrações de ferro, alumínio, cálcio e do teor de matéria orgânica para os sedimentos dos três perfis amostrados. P1 (CL: Casa do Luiz); P2 (BA: Bancos de Areia); P3 (SP: Saída de Pirapora). As barras horizontais representam os erros relativos obtidos para cada determinação, $n = 11$ para cada ponto.

FIGURA 15: Curvas de regressão linear simples com os respectivos coeficientes de correlação para diversos parâmetros analisados nos três pontos amostrados: P1 (CL: Casa do Luiz); P2 (BA: Bancos de Areia); P3 (SP: Saída de Pirapora), $n = 11$ para cada ponto.

FIGURA 16: Razões ($P-PO_4^{3-}$: metal) para as diferentes frações de fósforo analisadas e os respectivos metais associados nos três perfis de sedimento (P-Fe/Al:Fe; P-Fe/Al:Al; P-Ca:Ca).

Índice de Tabelas

TABELA 1: Parâmetros de qualidade das águas do rio Tietê para o ponto TE4200, localizado na barragem de Pirapora (próximo ao ponto P1), em mg/L (coliformes totais em NMP/100 mL (no. mais provável em 100 mL), (dados obtidos nos relatórios CETESB 1992, 1993, 1994 e 1995). (**) OD: oxigênio dissolvido; DBO: demanda biológica de oxigênio.

TABELA 2: Parâmetros de qualidade das águas do rio Tietê para o ponto TE2050, localizado no centro de Pirapora do Bom Jesus (próximo ao ponto P3), em mg/L, (coliformes totais em NMP/100 mL (no. mais provável em 100 mL), (dados obtidos nos relatórios CETESB 1992, 1993, 1994 e 1995), (**) OD: oxigênio dissolvido; DBO: demanda biológica de oxigênio.

TABELA 3: Principais formas de fosfato solúveis e insolúveis (adaptado de Stumm & Morgan, 1981).

TABELA 4: Principais formas de fósforo determinadas em sedimentos (segundo Lopez, 1991).

TABELA 5: Erros relativos para as diferentes frações de fósforo analisadas.

TABELA 6: Erros relativos para os metais analisados.

TABELA 7: coeficientes de correlação simples (r) para os diferentes parâmetros analisados (* : $p < 0,0004$; ** : $0,65 < p < 0,83$; $n = 33$), onde $P_{inorg} = (\Sigma P-Fe/Al + P-Ca)$, $silte = (silte\ fino + silte\ grosso)$ e $areia = (areia\ fina + areia\ grossa)$.

Agradecimentos

Ao Instituto de Geociências pela oportunidade de desenvolver este trabalho de pesquisa, em especial ao Laboratório de Geoquímica, técnicas Cleide Maria Francisco dos Santos e Sueli dos Santos pela dedicação e ajuda durante toda a fase dos trabalhos experimentais;

À FAPESP (processo 93/3993-5) pelo apoio científico, concedendo uma bolsa de estudos pelo período de 30 meses, que muito me auxiliou no desenvolvimento desta pesquisa;

À Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo pela orientação e apoio para a realização deste trabalho de pesquisa;

Ao Instituto de Química - USP, especialmente ao pesquisador José Eduardo Bevilacqua e Prof. Dr. Jaim Lichting pelas sugestões a várias etapas deste trabalho que envolveram diretamente química analítica e à Profa. Dra. Elisabete Oliveira pelas determinações de cálcio, ferro e alumínio por espectrometria de plasma (ICP-AES);

Ao Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto da Universidade Federal de São Carlos (Departamento de Química) pela ajuda indispensável para a realização dos trabalhos de campo e por todo o incentivo ao tema pesquisado;

Ao Prof. Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Departamento de Oceanografia e Limnologia) pelas valiosas informações e sugestões quanto ao estudo geoquímico do fósforo em ecossistemas aquáticos;

Ao geólogo Paulo Beljavskis pelas observações e sugestões ao tema abordado;

À Ivone Keiko Sonoki do CEPEGEO - IG/USP pela ajuda indispensável em toda a parte de informática;

Ao Sr. Canário, morador da cidade de Pirapora do Bom Jesus, pelas informações sobre a região e ajuda nos trabalhos de campo;

Ao químico Francisco Jorge Ferreira, ao biólogo Geraldo Guilherme José Eysink e ao geólogo Roberto Padula de Moraes da CETESB - SP pelo apoio dado;

À Profa. Dra. Annkarin Aurélia Kimmelman e Silva pelas palavras de estímulo e ajuda na tradução de um dos artigos em alemão, importante para este estudo, além da revisão do abstract e ao Prof. Dr. Raphael Hypólito pelo apoio ao trabalho;

À Prof. Dra. Mária Sziksay pelas aulas ministradas nas disciplinas Geoquímica das águas e Poluição das águas, que muito auxiliaram para a minha formação científica;

Às doutorandas Mirian Chieko Shinzato e Célia Alves Surita por nossa amizade e pela companhia agradável durante toda a fase dos trabalhos de laboratório;

À química e pós-graduanda Cristina Gonçalves do IPEN pelas observações quanto aos métodos analíticos aplicados;

À geóloga Mônica Speck Cassola do DIMET - IPT pela possibilidade de uso do Laboratório de tratamento de minérios e resíduos industriais para quarteamento das amostras;

Às minhas amigas doutorandas Annabel Pérez Aguilar e Raquel Valério de Souza Florêncio pela confiança que sempre depositaram em mim e por nossa amizade;

Ao funcionário Helder Pinheiro Sampaio do Instituto Astronômico e Geofísico - USP pelas análises mineralógicas por difração de raios X e microscopia eletrônica;

Ao pesquisador Flávio Machado de Souza Carvalho do Laboratório de DRX do Depto. de Mineralogia (IG-USP) pelas análises mineralógicas por difração de raios X e ajuda nas interpretações;

Por fim, agradeço a minha família, por nossa união e por todo o apoio para que eu pudesse realizar este trabalho de pesquisa.

Resumo

Esta dissertação de mestrado versa sobre o estudo da distribuição vertical de fósforo em sedimentos fluviais, tomando-se como estação piloto, três pontos (P1, P2 e P3) ao longo do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, São Paulo, Brasil. A distribuição vertical de P nos sedimentos foi estabelecida com base na análise química das frações deste elemento que foram, correlacionadas à granulometria, mineralogia e teores de ferro, alumínio e cálcio.

Os teores de P total variam para o ponto P1 de 1646 a 5002 mg/kg; em P2, de 1013 a 3314 mg/kg e em P3, de 184 a 5486 mg/kg ($n = 11$ para cada ponto). A fração de P de maior significado no ambiente é o P associado ao ferro e ao alumínio (P-Fe/Al) que representa aproximadamente 70% do P (frações orgânica + inorgânica), enquanto que a fração associada ao cálcio (P-Ca) compreende cerca de 13% e o P orgânico (Porg) cerca de 15%. Os três pontos de amostragem apresentam um comportamento bastante semelhante na distribuição das frações de P, diminuindo os teores com o aumento da profundidade.

Os minerais encontrados nos sedimentos são comuns em rochas e solos: feldspato, quartzo e mica, destacando-se a presença pronunciada de caulinita, além de vermiculita. Também foram diagnosticados calcita, gipsita e barita, sendo que estes dois últimos evidenciam a influência de compostos de enxofre no ambiente estudado.

A análise granulométrica revelou uma boa correlação entre a fração silte dos sedimentos e as frações de P. Estas não foram associadas à fração argila, porém correlacionaram-se negativamente à fração areia.

Os metais determinados (Fe, Al, e Ca), assim como os teores de matéria orgânica (MO) são significativamente correlacionados às frações de P dos sedimentos e apresentam um comportamento semelhante para os três pontos estudados, diminuindo suas concentrações com o aumento da profundidade. As mais altas razões ($P-PO_4^{3-} : \text{metal}$) entre o P e os metais analisados foram diagnosticadas para Al, seguidas pelo Fe e Ca. As concentrações de Fe nos sedimentos são muito mais elevadas em relação ao Al e ao Ca.

Estas observações indicam que as águas do rio Tietê na região estudada estão extremamente saturadas não só por P, mas também metais (Fe, Al e Ca), além de

compostos orgânicos, visto que os tratamentos químicos utilizados para as amostras de sedimentos liberaram os metais fracamente ligados aos sedimentos (extração com HCl 0,5N), o teor de MO foi obtido com ataque das amostras com água oxigenada e a fração de P de maior significado em termos de disponibilidade para a coluna d'água é o P-Fe/Al que representa a maior parte do fósforo total nos analisados sedimentos.

Abstract

The aim of this master thesis is the study of phosphorus vertical distribution in fluvial sediments, at a pilot station, consisting of three points (P1, P2 and P3) along the Tietê river, in the region of Pirapora do Bom Jesus, São Paulo, Brazil. The P vertical distribution in the sediments was established based on chemical analysis of fractions of this element that were, correlated to granulometry, mineralogy and iron, aluminium and calcium contents of the sediments.

The total P contents range from 1646 to 5002 mg/kg for P1, from 1013 to 3314 mg/kg for P2 and from 184 to 5486 mg/kg for P3 ($n = 11$ for each point). The major P fraction of the environment has been the one associated with iron and aluminium (P-Fe/Al). That amount represents approximately 70% of the total P (organic + inorganic fractions), while the fraction associated with calcium (P-Ca) is about 13% and that of organic P (P_{org}) about 15%. The three sampling points show a very similar behaviour in the P fractions distribution, reducing the contents with the depth increase.

The minerals found in the sediments are common in rocks and soils: feldspar, quartz and mica, emphasizing the presence of kaolinite, besides vermiculite. It is important to mention the presence of calcite, gypsum and barite, too. The two last show the influence of sulphur compounds in the studied environment.

The granulometric analysis showed a good correlation between both, silt and P fractions. The P could not be correlated to clay fraction in the sediments and showed a negative correlation to sand fraction.

The determined metals (Fe, Al and Ca) and the organic matter (MO) contents are significantly correlated to the P fractions in the sediments and show a similar behaviour for the three studied points, reducing their concentrations with the depth increase. The highest rates (P- PO_4^{3-} : metal) between P and analysed metals are the one with Al, followed by Fe and Ca. The Fe concentrations in the sediments are higher than the Al and Ca ones.

This observations show that the waters of Tietê river in the studied region are extremely saturated not only by P, but for metals (Fe, Al and Ca), besides organic compounds. The chemical treatments used for sediments samples released the metals weakly bound to sediments (extraction with HCl 0,5 N), the MO content was obtained

with attack of samples with oxygen peroxide and the main P fraction in the environment in terms of availability for water column is the P-Fe/Al that represents the major total P in the analysed sediments.

CAPÍTULO I

Introdução

O fósforo tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos, como reflexo dos problemas surgidos nas últimas décadas em função das cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais produzidos nos grandes centros urbanos, que atingem diretamente lagos e reservatórios, causando a aceleração do processo de eutrofização.

Este processo foi definido por Lee *et al.* (1978) como sendo a fertilização de águas naturais, quando teores de fósforo superiores a 0,01 ppm e de nitrogênio superiores a 0,1 ppm na água, passam a estimular o crescimento excessivo de algas em lagos e reservatórios (Corbridge, 1990), resultando na queda do teor em oxigênio dissolvido e no aumento da taxa de decomposição e, conseqüentemente, na deterioração da qualidade da água.

O fósforo é o principal fator limitante da produção primária em muitos ambientes aquáticos e apresenta-se como o elemento mais sensível no sistema nutritivo de um lago, não se levando em consideração alguns micronutrientes como certos metais (Shafer, 1985) e assim sendo, o seu controle é um dos fatores mais importantes na recuperação de lagos e rios eutrofizados (Hwang *et al.*, 1976; Vollenweider, 1985).

A importância do sedimento como fonte ou depósito de fósforo da água tem sido discutida com ênfase sobre a qualidade e quantidade de fósforo do sedimento e os processos que afetam sua troca entre a água e o fundo (Lopez, 1991). As condições ambientais predominantes no corpo d'água regulam a retenção ou a liberação de fósforo dos sedimentos de fundo (Maine *et al.*, 1992). Portanto, se faz necessária a determinação da relação entre composição do sedimento e fosfato ligado para se avaliar o potencial dos sedimentos em liberar fósforo para a fase aquosa (Danen-Louwerse *et al.*, 1993).

O estudo do fósforo em sedimentos envolve, segundo Lopez (1991), três diferentes abordagens: (1) estudos que principalmente focalizam as variações verticais ou horizontais das concentrações de fósforo nos sedimentos de um ou mais lagos; (2) avaliação das razões de liberação de fósforo e os fatores que as controlam e, (3) quantificação das frações químicas na qual o fósforo está ligado nos sedimentos.

O autor citado ressaltou que os resultados contraditórios observados, quando comparações entre sedimentos ou características de lago são feitas, e fatores que controlam as razões de liberação são avaliados, tem levado à conclusão que o fracionamento químico do fósforo é certamente, o fator mais importante na regulação da dinâmica do fósforo em ambientes aquáticos.

Os esquemas de extração sequencial supõem a remoção seletiva de fósforo de diferentes componentes dos sedimentos (Pettersson *et al.*, 1988). A separação das frações de fósforo podem ser induzidas por tratamentos com água, ácidos, bases, sais, substâncias redutoras, oxidantes e complexantes (Danen-Louwerse *et al.*, 1993).

O estudo dos sedimentos do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, quanto à estocagem de nutrientes, têm sido escasso. Os dados apresentados por Eysink *et al.* (1995) indicaram níveis elevados de alguns metais pesados (cádmio, níquel, cobre, ferro, cromo e zinco) em amostras de sedimentos, localizadas na área dos reservatórios de Pirapora e Rasgão.

As águas do rio Tietê na região estudada possuem uma qualidade extremamente ruim, diagnosticada pela ausência predominante de oxigênio dissolvido, valores elevados de coliformes, fosfato e nitrogênio totais (relatórios CETESB 1992, 1993, 1994, 1995), além da formação de grandes quantidades de espuma quando há a abertura das comportas na barragem de Pirapora.

1 Objetivos

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo quantificar os teores de diferentes frações de fósforo em sedimentos de fundo do rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus, SP. Com base nesta análise, serão estabelecidos perfis da distribuição deste elemento que, correlacionados a granulometria, mineralogia e alguns parâmetros químicos do material amostrado darão subsídios à caracterização geoquímica do fósforo no ambiente em estudo.

2 Área estudada

A área de estudo no rio Tietê, distando aproximadamente 50 km do centro de São Paulo, situa-se a oeste da capital paulista e abrange em parte os municípios de Pirapora do Bom Jesus e Santana de Parnaíba, estando localizada aproximadamente entre os paralelos 23°00' S e 23°30' S e meridianos 46°30' W e 47°30' W (FIGURA 1).

FIGURA 1: Mapa de localização da área de estudo (adaptado de EMPLASA, 1984).
+: pontos de amostragem (P1, P2 e P3).

Pirapora do Bom Jesus é uma cidade turística no aspecto religioso, sendo povoada principalmente nos entornos do rio Tietê, que passa pelo centro deste município, depois da barragem de Pirapora.

As principais atividades econômicas da região envolvem a mineração de materiais para a construção civil e de uso industrial (quartzito, filito, calcário dolomítico e argilas).

Nas áreas sujeitas a inundação, nos períodos de estiagem, desenvolvem-se gramíneas que servem como pastagem, estando a maior parte da vegetação nativa já desmatada. Algumas encostas que contêm vegetais menos resistentes (como gramíneas e arbustos esparsos) favorecem a intensificação do processo erosivo, o que ocasiona um aporte maior de sedimentos nas áreas de acumulação do rio, provocando o seu assoreamento.

As águas do rio Tietê, nesta região, são represadas no reservatório de Pirapora (a norte de Santana de Parnaíba) e no reservatório de Rasgão (a oeste de Pirapora do Bom Jesus). Os cursos de água tributários são pouco expressivos, com exceção do rio Juqueri, parcialmente também represado no reservatório de Pirapora.

O reservatório de Pirapora faz parte do chamado Sistema Alto Tietê - Região Metropolitana de São Paulo, que consiste em um conjunto de obras hidráulicas construídas ao longo do rio Tietê e principais afluentes (Santos *et al.*, 1985).

De acordo com o relatório CETESB (1994), o Sistema Operacional Alto Tietê permite reverter as águas represadas pela barragem Edgard de Souza (em Santana do Parnaíba), conduzindo-as através de estações elevatórias ao reservatório Billings, de onde são aduzidas ao sistema gerador da usina Henry Borden, tendo como destino final o estuário de Santos.

O reservatório de Pirapora tem sido operado em função, não apenas das próprias regras operacionais do Sistema Alto Tietê adotadas pela ELETROPAULO, como ainda em função dos problemas advindos da formação de espumas, odores e navegação turística na cidade de Pirapora do Bom Jesus. O reservatório de Rasgão, por sua vez, sempre foi operado em conjunto com o de Pirapora devido à proximidade entre ambos e sua pequena capacidade de armazenamento (relatório CETESB, 1985).

Os depósitos de fundo do reservatório de Pirapora foram avaliados por Alvim (1993), que estimou o volume de depósito original em $87,2 \times 10^6 \text{ m}^3$ e o volume assoreado em $33 \times 10^6 \text{ m}^3$ (área do reservatório $\cong 60 \times 10^2 \text{ m}^2$), com uma descarga

sólida média anual de $0,825 \times 10^6 \text{ m}^3$. Com base nestes dados, a autora calculou o tempo de vida útil do reservatório em 85 anos, contados a partir do ano de 1954, quando o mesmo entrou em operação.

2.1 Geomorfologia e geologia local

O relevo da região estudada é caracterizado por morros pouco elevados, com altitudes médias ao redor de 750-800 metros, embora alguns espigões, normalmente sustentados por quartzitos, possam chegar a altitudes maiores da ordem de 900 metros (Bistrichi, 1982).

Esta região está incluída na zona geomorfológica da Serrania de São Roque aproximadamente na porção central do Planalto Atlântico, em território paulistano (Almeida, 1964).

Este compartimento ou zona geomorfológica caracteriza-se como um extenso planalto montanhoso, onde processos morfogenéticos pretéritos originaram uma morfologia variada, fortemente marcada pela diversidade litológica e estrutural da área. Igual reflexo pode ser observado na adaptação da rede de drenagem às linhas de fratura e direções preferenciais do relevo, que se dirige unidirecionalmente para o rio Tietê (IPT, 1981).

A área de estudo encontra-se no contexto da estrutura sinclinal de Pirapora, em rochas supra-crustais (Bergmann, 1988). A estrutura de Pirapora destaca-se como um extenso e apertado arqueamento das litologias do Grupo São Roque. Estas litologias foram afetadas por metamorfismo regional, de contato e dinâmico (Bistrichi, 1982).

A estratigrafia proposta por Bergmann (1988) inclui sequências do Proterozóico Médio, atribuídas ao Grupo São Roque, cortadas por granitos, granodioritos e rochas cataclásticas da suíte Cantareira de idade Proterozóico Superior. Na FIGURA 2 são apresentadas as principais unidades litológicas mapeadas na região.

FIGURA 2: Mapa geológico da área de estudo (adaptado de Bistrichi, 1982).

2.2 O rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus: condições ambientais

A qualidade das águas do rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus pode ser diagnosticada através dos relatórios anuais elaborados pela CETESB. Durante o período de 1991 a 1994, nota-se que vários parâmetros medidos denotam a qualidade insatisfatória das águas nesta região, como pode ser verificado nas TABELAS 1 e 2.

TABELA 1: Parâmetros de qualidade das águas do rio Tietê para o ponto TE4200, localizado na barragem de Pirapora (próximo ao ponto P1), em mg/L (coliformes totais em NMP/100 mL (no. mais provável em 100 mL), (dados obtidos nos relatórios CETESB 1992, 1993, 1994 e 1995). (**) OD: oxigênio dissolvido; DBO: demanda biológica de oxigênio.

Parâmetros	padrões amb.	mar. 91	julho 91	nov. 91	mar. 92	julho 92	nov. 92	mar. 93	julho 93	nov. 93	mar. 94	julho 94	nov. 94
OD (**)	≥ 2,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0
DBO (**)		16	12	13	83	34	20	17	52	34	16	34	38
N total		14,00	9,03	13,00	9,75	36,20	11,70	8,55	18,44	16,16	5,33	18,04	28,05
fosfato tot.		0,27	0,60	1,45	2,75	1,80	1,30	0,25	1,30	2,85	0,25	3,25	3,00
coliformes totais	2,0E+04	2,3E+06	3,0E+06	2,3E+04	5,0E+03	2,3E+02	3,0E+03	3,0E+06	1,1E+07	1,3E+06	1,1E+06	3,0E+06	3,0E+05
Fe total		6,30	4,08	4,50	3,90	4,17	3,00	3,28	6,19	3,57	6,15	2,66	2,09
Mn total		0,34	0,41	0,69	0,36	0,42	0,34	0,18	0,26	0,35	0,25	0,28	0,28
cloreto		23	27	41	37	50	35	29	40	46	21	50	55
surfactante		0,24	<0,04	0,54	—	1,62	1,29	0,10	0,05	<0,04	<0,04	0,70	0,10

TABELA 2: Parâmetros de qualidade das águas do rio Tietê para o ponto TE2050, localizado no centro de Pirapora do Bom Jesus (próximo ao ponto P3), em mg/L, (coliformes totais em NMP/100 mL (no. mais provável em 100 mL), (dados obtidos nos relatórios CETESB 1992, 1993, 1994 e 1995), (**) OD: oxigênio dissolvido; DBO: demanda biológica de oxigênio.

Parâmetros	padrões amb.	mar. 91	julho 91	nov. 91	mar. 92	julho 92	nov. 92	mar. 93	julho 93	nov. 93	mar. 94	julho 94	nov. 94
OD (**)	≥ 5,0	7,5	0,7	2,2	7,2	0,0	4,7	5,9	0,4	3,4	5,0	4,3	0,2
DBO (**)	≤ 5,0	12	3	12	25	14	26	21	33	25	12	36	30
N total		13,00	7,43	7,94	5,95	40,10	16,00	7,82	15,07	18,26	4,64	17,04	8,03
fosfato tot.	0,025	0,98	0,06	1,25	0,56	2,30	0,45	1,10	1,20	0,23	0,34	3,50	3,00
coliformes totais	5,0E+03	2,8E+06	1,3E+05	3,0E+05	3,0E+03	2,3E+03	3,0E+01	3,0E+06	8,0E+05	2,3E+06	8,0E+05	5,0E+06	1,7E+06
Fe total		3,30	3,22	4,48	2,32	2,06	3,44	3,59	5,13	3,61	5,39	3,16	2,62
Mn total		0,29	—	0,69	0,52	0,31	0,32	0,27	0,27	0,34	0,28	0,29	0,34
cloreto	250	18	25	36	35	56	37	32	36	45	20	40	42
surfactante	0,50	0,29	<0,04	0,41	0,29	1,52	1,03	0,42	<0,04	<0,04	<0,04	0,64	0,10

Os vários parâmetros apresentados nas TABELAS 1 e 2, quando comparados com os padrões ambientais estabelecidos pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no.20 e pelo decreto estadual 8468/76 para águas cujos usos são menos exigentes, encontram-se bem acima dos limites, como é o caso do oxigênio dissolvido que está em sua maior parte ausente ou em teores muito baixos nas águas; valores elevados de demanda biológica de oxigênio, assim como nitrogênio total, fosfato total, coliformes totais e surfactantes.

No inverno (época seca), refletindo a qualidade da água proveniente da região da cidade de São Paulo, o reservatório de Pirapora apresenta-se totalmente anaeróbio

em toda a sua extensão. No verão (época chuvosa), as concentrações de poluentes são menores em relação ao inverno, porém, as características anaeróbias do ambiente permanecem (relatório CETESB, 1985).

As águas do rio Tietê na área estudada encontram-se extremamente comprometidas, também, em função da presença excessiva de sulfetos (Sobrinho *et al.*, 1985), além de gases, provavelmente H_2S e metano, o que proporciona o mau cheiro nesta região.

Os dados apresentados por Eysink *et al.* (1995) indicaram altos teores de metais pesados em amostras de sedimentos do rio Tietê, desde o reservatório de Pirapora até o de Barra Bonita. Os valores mais altos para Cd (1 mg/kg) e Ni (98 mg/kg) foram encontrados em Pirapora e, Cu (140 mg/kg), Fe (52900 mg/kg), Cr (71mg/kg) e Zn (1400 mg/kg) no reservatório de Rasgão.

A formação de espumas junto às barragens situadas à jusante do município de São Paulo tem sido preocupante sob o aspecto ecológico e sanitário, notadamente na localidade de Pirapora do Bom Jesus. Castro & Martins (1984) observaram que a formação de grandes quantidades de espumas ocorre devido à abertura das comportas das barragens localizadas ao longo do rio Tietê e, principalmente, em função do grande consumo de detergentes domésticos na Grande São Paulo, os quais são lançados nos esgotos.

Hatamura *et al.* (1995) verificaram que alguns fatores como curto tempo de trânsito das águas do rio Tietê entre a capital (São Paulo) e o reservatório de Pirapora, a péssima qualidade das águas e conseqüentemente, a ausência de oxigênio dissolvido não permitem que os surfactantes sofram degradação significativa e assim, resultam na formação de grandes quantidades de espumas.

Como as espumas formadas na região de Pirapora são provenientes de águas contaminadas com esgotos, Castro & Martins (1984) apontaram, como fato preocupante, o grau de contaminação bacteriana das mesmas e a possibilidade de promoverem, quando lançadas sobre a cidade, pela ação do vento, a contaminação de áreas de lazer infantil, utensílios, águas que possam por em risco a saúde da população etc.

CAPÍTULO II

O fósforo em ecossistemas aquáticos

O ciclo geoquímico do fósforo ocorre amplamente no ambiente aquático, envolvendo transferências entre os diferentes compartimentos: água, biota e sedimento (FIGURA 3).

FIGURA 3: O ciclo global do fósforo (adaptado de Fergusson, 1982).

Segundo Emsley (1980) duas partes do sistema aquático tem particular relevância para o ciclo do fósforo: as algas e o sedimento.

As fontes que dão origem ao fósforo presente em ecossistemas aquáticos continentais podem ser naturais e artificiais. Dentre as fontes naturais, para Esteves (1988) as rochas das bacias de drenagem constituem a fonte básica, sendo este elemento proveniente também de material particulado da atmosfera e da decomposição de organismos de origem alóctone.

As fontes artificiais que contribuem consideravelmente na entrada de fósforo ao ambiente aquático de acordo com Netto (1988) são os esgotos domésticos e industriais (incluindo, principalmente a presença de detergentes (Oude, 1988), as

águas residuais tratadas, os fertilizantes agrícolas lixiviados e o material particulado de origem industrial contido na atmosfera.

Todo o fósforo presente em águas naturais, seja na forma iônica ou complexado, encontra-se na forma de fosfato (Esteves, 1988).

Stumm & Morgan (1981) propuseram uma classificação para as diferentes formas de fosfato presentes em águas continentais, considerando os fosfatos solúveis e insolúveis, conforme mostra a TABELA 3. Esta classificação não distingue entre as formas solúveis do ponto de vista fisiológico (fosfato assimilável pelos produtores primários).

TABELA 3: Principais formas de fosfato solúveis e insolúveis (adaptado de Stumm & Morgan, 1981).

Fosfato	Formas solúveis	Formas insolúveis
Inorgânico	$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} (ortofosfatos)	Complexos fosfato-argilas
	$FeHPO_4^+$ (Monohidrogênio fosfato férrico)	Complexos metal-hidróxidos
	$CaH_2PO_4^+$ (Dihidrogênio fosfato de cálcio)	Minerais, p.ex. apatita ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$)
Orgânico	Compostos orgânicos dissolvidos: fosfatases, fosfolipídeos, inositol, fosfoproteínas etc.	Fósforo complexado à matéria orgânica

As formas de fósforo mais comumente medidas em ecossistemas aquáticos são o fósforo dissolvido (DRP), o fósforo total dissolvido (TDP) e o fósforo particulado (TPP), segundo Robards *et al.* (1994). As frações de fósforo orgânico e inorgânico ocorrem tanto nas formas de fósforo dissolvido quanto no particulado.

Para estes últimos autores, o fósforo dissolvido (DRP) corresponde, de um modo geral, a uma medida de ortofosfato, enquanto que as frações de fósforo total dissolvido (TDP) contêm, além de ortofosfato, espécies solúveis tais como fosfatos condensados, fosfatos orgânicos e também espécies de fósforo do tamanho de colóides, incluindo aquelas associadas a substâncias húmicas.

As formas inorgânicas de fósforo compreendem o ortofosfato (PO_4^{3-}), mais comum, e o pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$), assim como seus polímeros cíclicos (metafosfatos) e polímeros lineares (polifosfatos), que juntos são referidos como fosfatos condensados. Os fosfatos condensados, em ambas as formas dissolvida e particulada, são geralmente resistentes a hidrólise em águas naturais (Robards *et al.*, 1994).

As formas orgânicas contendo fosfato são um pouco mais complexas do que as formas inorgânicas. Ocorrem vários tipos de mono-, di- e tri- ésteres conforme os substratos orgânicos substituam um, dois ou três dos átomos de hidrogênio do H_3PO_4 . Os mono- e di- ésteres representam os fosfatos orgânicos produzidos por todas as células vivas e diferem entre si pelo grupo orgânico (Emsley, 1980).

A ligação C-O-P ocorre frequentemente nas espécies orgânicas mas é (bio) quimicamente instável. Como consequência, uma maior parte do fosfato nos compostos orgânicos será degradada e regenerada a espécies inorgânicas por meio de bactérias (Danen-Louwerse *et al.*, 1993).

Do ponto de vista limnológico, todas as formas de fosfato são importantes, no entanto, de acordo com Esteves (1988), os ortofosfatos assumem maior relevância, por serem a principal forma de fosfato assimilada pelos vegetais aquáticos. É geralmente aceito que as formas de maior importância em sedimentos de lago são aquelas que estão ligadas a um complexo amorfo hidróxido-ferro (Syers *et al.*, 1973).

1 Dinâmica - Processos biogeoquímicos

Os principais processos responsáveis pela transferência de fósforo entre o sedimento e a coluna d'água são resumidos na FIGURA 4. O transporte de fósforo do lago para o sedimento é devido à sedimentação de material particulado e difusão. Este último mecanismo é relevante se a concentração de fósforo na água adjacente é muito maior do que na água intersticial. O fluxo é determinado pelo gradiente de concentração entre água intersticial e água adjacente à superfície do sedimento (Provini & Premazzi, 1985).

Na liberação do fósforo do sedimento para a coluna d'água, dois mecanismos distintos e quase simultâneos tomam lugar: mobilização do fósforo ligado a partículas em uma forma dissolvida, devido a fatores físico-químicos e biológicos e o transporte do fósforo dissolvido para a água adjacente por processos físicos tais como convecção e difusão.

- 1 - consumo biológico
- 2 - hidrólises enzimáticas
- 3 - agentes quelantes
- 4 - equilíbrio adsorção/dessorção
- 5 - temperatura, pH, Eh
- 6 - difusão
- 7 - convecção
- 8 - resuspensão

FIGURA 4: Esquema dos processos de mobilização e transporte de fósforo no sistema água-sedimento (adaptado de Provini & Premazzi, 1985).

A teoria clássica de Mortimer (1941, 1942), que descreveu o fósforo trocável entre o sedimento e a água, foi baseada nas interações com o ciclo do ferro em condições aeróbicas e anaeróbicas. A potenciais redox maiores que 200 mV, ferro (III) liga-se a fosfatos como hidróxidos insolúveis que precipitam na superfície do sedimento. A valores mais baixos, geralmente encontrados abaixo de 1 cm de profundidade de sedimento, ferro (III) é reduzido a ferro (II) e, assim ferro e fosfato adsorvido retornam à solução.

Provini & Premazzi (1985) observaram que a redução de ferro por bactérias pode assumir um papel dominante no processo químico, desde que a precipitação de ferro como FeS ocorra antes da redução biológica do sulfato.

O fósforo pode também ser liberado para a coluna d'água sob condições aeróbicas na superfície dos sedimentos (Ryding & Forsberg, 1977; Lee, 1977). Nestas condições a liberação parece estar associada com a mineralização de fósforo orgânico

que produz fosfato solúvel, não ligado ao ferro, especialmente em lagos ricos em cálcio, ou causado por condições microanaeróbicas na superfície do sedimento e, conseqüentemente pode ser explicado pelo mesmo mecanismo como na liberação anaeróbica.

A existência da camada aeróbica em sedimento (não é mais do que uns poucos milímetros de profundidade) depende da concentração de oxigênio na água adjacente (Fillos, 1977). Uma diminuição da concentração de oxigênio na água adjacente (próximo a zero) eliminará a camada aeróbica, destruirá a capacidade de adsorção dos sedimentos, resultando em uma liberação imediata de nutrientes.

Vários fatores físico-químicos interferem na imobilização do íon fosfato no ambiente aquático, entre eles, Esteves (1988) destacou: a concentração do íon ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos e carbonatos, pH, condições de oxi-redução, presença de argilominerais e óxi-hidróxidos de ferro e alumínio.

A mobilização de fósforo regulada pelo potencial redox ocorre independentemente do pH na faixa neutro a fracamente alcalino. Entretanto, em sedimentos contendo fósforo ligado a ferro e alumínio, um aumento do valor de pH é relacionado à liberação de fósforo porque os íons OH^- substituirão o fosfato ligado ao ferro (Provini & Premazzi, 1985).

A adsorção de fosfato em minerais de argila e hidróxidos de ferro e alumínio é baseada numa troca com grupos OH^- , portanto o pH é importante para a formação das ligações (Danen-Louwerse *et al.*, 1993). Em adição aos grupos de superfície de argila que são afetados pelo pH, a distribuição de íons ortofosfato (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) é também afetada pelo pH (Edzwald *et al.*, 1976).

Embora as reações de adsorção sejam importantes, Norvell (1974) afirmou que outras reações podem participar no controle da solubilidade de fosfato inorgânico em sedimento de lago. As reações de precipitação pareceram ser as mais prováveis em responder aos níveis de aumento do fosfato solúvel em muitos sedimentos de lago reduzidos, por causa das altas concentrações de cátions divalentes e fosfato inorgânico que estão presentes na solução intersticial.

2 Fracionamento químico de fósforo em sedimentos

O fósforo está ligado nos sedimentos a várias espécies químicas, que possuem diferentes propriedades e comportamentos. A concentração das diferentes formas de fósforo depende, de acordo com Lopez (1991), das características completas do corpo d'água, envolvendo processos não só de natureza química, mas também física e biológica.

A dinâmica global do fósforo sedimentar é amplamente influenciada por sua composição fracional (Lopez, 1991), desde que as frações tenham comportamentos diferenciados. Em função disto, o autor op. cit. afirmou que estudos quantitativos e qualitativos sobre especiação de fósforo devem proporcionar melhor conhecimento e compreensão quanto ao papel do fósforo sedimentar na qualidade da água.

Os métodos analíticos propostos para o fracionamento químico do fósforo em solos e sedimentos baseiam-se na suposição que certos reagentes podem preferencialmente extrair formas químicas discretas de fósforo (Van Eck, 1982), associadas a um determinado material geológico (Silva, 1992).

Diferentes métodos têm sido propostos para a análise das frações de fósforo. Chang & Jackson (1957) foram os primeiros pesquisadores a proporem um método analítico para o fracionamento químico sequencial do fósforo inorgânico em solos, tendo a preocupação de quantificar as diferentes frações e, para tanto, utilizaram fosfatos sintéticos em comparação aos resultados analíticos obtidos para amostras de diferentes tipos de solos.

Posteriormente, Petersen & Corey (1966) e Williams *et al.* (1967) sugeriram versões modificadas do procedimento analítico desenvolvido por Chang & Jackson (1957), considerando a seletividade dos diferentes solventes utilizados na extração das respectivas frações de fósforo. Tais modificações incluíram uma revisão na nomenclatura das diversas frações extraídas, além da introdução de novas etapas, com diferentes solventes.

Com base no fracionamento químico do fósforo inorgânico em solos, outros procedimentos analíticos foram desenvolvidos para o estudo de sedimentos, destacando os trabalhos pioneiros de Williams *et al.* (1971a, 1971b, 1976) e Kurmies (1972), além de várias outras modificações posteriores realizadas por Hieltjes & Lijklema (1980), Van Eck (1982), Psenner *et al.* (1988) e Wiltshire (1988).

Lopez (1991) fez uma ampla discussão quanto aos diferentes métodos de fracionamento químico do fósforo, concluindo que quatro principais formas são as mais, comumente, determinadas conforme mostra a TABELA 4. Estas frações são puramente operacionais (Psenner *et al.*, 1988) e os dados obtidos podem ser tomados como um indicador da força com o qual o fósforo está ligado aos sedimentos (Wiltshire, 1988).

TABELA 4: Principais formas de fósforo determinadas em sedimentos (segundo Lopez, 1991).

Forma de fósforo	Agente extrator	significado
I) P-fracamente ligado ou adsorvido	NH ₄ Cl ou H ₂ O destilada	P imediatamente disponível
II) P inorgânico não apatítico	NaOH ou ditionito-bicarbonato	P associado com metal óxido e hidróxido
III) P inorgânico apatítico	HCl	P associado a cálcio como carbonatos ou apatita
IV) P residual	P total (HClO ₄ + HNO ₃) - (I + II + III)	Inclui compostos de P refratário, principalmente orgânico

Muitos pesquisadores, entre os quais, Klapwijk *et al.* (1982), Boström (1984), Tiren & Pettersson (1985), Ostrofsky (1987), Lopez & Morgui (1993), têm optado pelo método de Hieltjes & Lijklema (1980) para o fracionamento químico de fósforo, considerando que o fósforo orgânico pode ser determinado pela diferença entre a soma das frações inorgânicas e o fósforo total, sendo este último obtido por ataque com ácido perclórico - nítrico (Ostrofsky, 1987).

Assim, admite-se que o fósforo orgânico é a fração de fósforo residual no sedimento (Lopez, 1991) na qual podem também existir fósforo inorgânico refratário, que não foi extraído nas etapas precedentes (tratamento alcalino-ácido), (Wiltshire, 1988). Desta forma, o fósforo orgânico pode ser superestimado em relação à fração de fósforo inorgânico total, mesmo não tendo significado importante quanto à disponibilidade para o ambiente (Williams *et al.*, 1980).

Klapwijk *et al.* (1982) concluíram que o método proposto por Hieltjes & Lijklema (1980) não pode ser aplicado para sedimentos ricos em matéria orgânica sem revisão.

Outros métodos analíticos foram propostos por Legg & Black (1955), Sommers *et al.* (1972), Oluyedun *et al.* (1991), Svendsen *et al.* (1993) com o intuito de separar a fração de fósforo orgânico em solos e sedimentos.

A distinção entre as diferentes frações químicas de fósforo nos sedimentos é apropriada até que elas possam ser distinguidas de acordo com seu significado ecológico. A classificação funcional não corresponde necessariamente a espécies químicas, porque as extrações não dão uma clara distinção entre as várias espécies, (Danen-Louwerse *et al.*, 1993).

Os métodos analíticos empregados para o fracionamento químico de fósforo dos sedimentos do rio Tietê, na área de Pirapora do Bom Jesus foram os métodos propostos por Legg & Black (1955) e Kurmies (1972) que serão detalhados no item 3.4 do capítulo III.

CAPÍTULO III

Material e métodos

Na FIGURA 5 são apresentadas, resumidamente, as etapas laboratoriais desenvolvidas neste trabalho, desde o tratamento da amostra até a obtenção dos resultados analíticos.

FIGURA 5: Fluxograma das etapas de laboratório

A seguir serão abordadas as diversas etapas laboratoriais apresentadas na FIGURA 5, incluindo-se a amostragem e os métodos analíticos empregados.

1 Amostragem

A amostragem de sedimentos no rio Tietê foi realizada no final de setembro de 1995, em três pontos (ver FIGURA 1), localizados na região de Pirapora do Bom Jesus.

Nesta amostragem foi utilizado um amostrador tipo "gravidade" (FIGURA 6), proveniente do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (Departamento de Química da UFSCar), que possibilitou a coleta dos sedimentos em testemunho, com uma coluna de material de aproximadamente 25 cm. Os sedimentos foram amostrados de 2 em 2 cm, num total de 11 amostras para cada ponto.

FIGURA 6: Esquema do equipamento utilizado para a amostragem de sedimentos

O equipamento dispõe de um sistema de alavanca (roldana) que é acionado com o apoio de duas cordas (FIGURA 6). Os sedimentos são coletados no tubo de acrílico (com 7,5 cm de diâmetro e 1 m de comprimento). A parte superior do tubo é vedada pela haste com base de borracha e assim garante-se que o material não sofra contato com a coluna d'água, evitando-se contaminação. Antes do equipamento ser retirado da água, próximo à superfície da lâmina d'água, coloca-se uma rolha de isopor no fundo do tubo que não permite a perda do material coletado.

Com o auxílio de uma haste de madeira, empurra-se a tampa de isopor no fundo do tubo para cima, carregando juntamente a coluna de sedimentos. A coleta de sedimentos foi executada da seguinte forma: foram selecionadas amostras do perfil no

intervalo de 2 em 2 cm com o auxílio de uma colher enquanto o sedimento era muito aquoso e quando este passou a ser mais compacto, pode ser fatiado com uma espátula. Cada intervalo amostrado foi acondicionado em copos de plástico simples com tampa, lavados previamente com solução de ácido nítrico (10%) água destilada, para evitar a contaminação das amostras.

Os sedimentos foram amostrados para cada um dos pontos em três replicatas (2 para análises químicas e 1 para análise granulométrica). Foram feitas medidas de pH e Eh no local, com medidor de campo marca DIGIMED (mediram-se estes parâmetros na água adjacente, em contato com a coluna de sedimentos, logo quando o amostrador era retirado da água).

2 Preparação das amostras

Os sedimentos foram secos a temperatura ambiente e tratados da seguinte maneira: para cada ponto foram coletadas três séries de amostras conforme descrito anteriormente; uma delas, para análise granulométrica (e mineralógica), foi seca diretamente à temperatura ambiente e as outras duas foram peneiradas úmidas a 1 mm em peneira de polietileno (com malha de nylon); posteriormente, foram também secas à temperatura ambiente. Esta etapa dos trabalhos foi realizada de acordo com Aragon (1987 *in* Silva (1992) cujo trabalho indicou que a fração (menor que 1 mm) correspondeu aproximadamente a 90% da distribuição granulométrica total, na qual se concentra o fósforo no sedimento.

Durante o peneiramento pode-se eliminar pedaços de plástico, fios de cabelo e restos de vegetais presentes nos sedimentos.

Foram utilizados vidros de relógio para a secagem das amostras. Esta etapa durou cerca de 10 dias e, em seguida as mesmas foram trituradas em almofariz de ágata para uniformização do tamanho dos grãos, evitando-se heterogeneidade nas amostras (Silva, 1992).

Na fase subsequente, as amostras foram homogeneizadas conforme método proposto por Beljavskis (1988), afim de evitar segregação de partículas finas e depois as mesmas foram quarteadas, separando-se algumas duplicatas, dependendo da

quantidade de material de cada amostra. As amostras assim obtidas após o quarteramento foram secas a 60 °C por um período de 48 horas para eliminação de umidade residual, antes das análises químicas.

Para o quarteramento das amostras foi utilizado um quarterador pequeno de aço inoxidável do Laboratório de Tratamento de Minérios do IPT (DIMET).

Depois da secagem das amostras a 60 °C, as duas séries separadas em cada ponto, para as análises químicas, foram juntadas e assim, obteve-se amostras compostas. Isto foi feito em função de resultados preliminares obtidos que mostraram uma variação muito pequena entre estas duas séries de amostras, para cada ponto.

3 Métodos analíticos

Conforme esquematizado na FIGURA 5, vários métodos analíticos foram empregados neste trabalho, que serão abordados a seguir.

3.1 Difração de raios X

Nesta técnica um feixe de raios X é dispersado através dos átomos que constituem a rede cristalina dos minerais. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura (Formoso, 1984).

As amostras encaminhadas para análise de Difração de raios X foram tratadas previamente para separação granulométrica e eliminação da matéria orgânica.

Na fração argila foram realizados tratamentos com etileno-glicol e aquecimento a 550 °C por 2 horas, para confirmação do tipo de argilomineral 2:1.

Os difratogramas para amostras totais variaram de 3 a 65 graus, passo de 0,02°/2 θ com contagem de 1 segundo por passo e para a fração argila variaram de 3 a 15 graus, passo de 0,05°/2 θ por segundo.

Os equipamentos utilizados foram os seguintes: Difratômetro Philips PW 3710 com anticátodo CuK α e monocromador do NUPEGEL - USP e o difratômetro de raios X

do IG - USP marca VEB Carl Zeiss JENA URD-6 com gerador IRIS-C, monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}\alpha$.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Esta técnica baseia-se na interação de um feixe de elétrons com a amostra a ser estudada. As propriedades topográficas da amostra controlam a emissão dos elétrons secundários, de forma que a captação dos mesmos fornece uma imagem da área varrida pelo feixe primário, semelhante à observada em um microscópio de luz refletida. Variações nas magnitudes das demais excitações podem também ser captadas e fornecer outras informações de caráter químico. Um sistema de EDS (sistema de dispersão de energia), que capta os raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra analisada separando os diferentes comprimentos de onda das radiações emitidas com base em suas energias, permite a obtenção de análises químicas simultâneas à obtenção de imagens (Padilha & Ambrozio Filho, 1985).

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em agregados de amostras secas (sem peneiramento), metalizados com uma fina camada de carbono, que serviu como condutor de elétrons.

Foi utilizado um detector de estado sólido (EDS), que possibilitou a análise química qualitativa pontual nas amostras.

Para esta análise, os sedimentos sofrem alteração da sua composição original devido a oxidação através do contato com o ar e houve interferência de carbono verificada nos gráficos obtidos por EDS.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado pertence ao NUPEGEL - USP, marca JEOL JSM - T330A.

3.3 Análise granulométrica

Para a caracterização física dos sedimentos, as amostras foram secas a temperatura ambiente e peneiradas a 2,00 mm, seguindo-se o procedimento para a

análise granulométrica quantitativa de rotina do Laboratório de Geoquímica do IG - USP.

A escala granulométrica utilizada é a que apresenta as seguintes classes:

<u>Fração</u>	<u>(em mm)</u>
Argila	<0,002
Silte fino	0,002 - 0,020
Silte grosso	0,020 - 0,053
Areia fina	0,053 - 0,210
Areia grossa	0,210 - 2,000

Inicialmente foi determinado nas amostras, o teor de umidade residual (por diferença de peso, durante um período de 48 horas em estufa a 60 °C). Depois, seguiu-se o procedimento analítico para quantificar as diversas frações granulométricas. A massa de amostra inicial foi de 10 g, sendo esta atacada com água oxigenada (50 volumes, pH = 3,0) a frio (por um período de 24 horas) e posteriormente, levada a chapa quente (até secagem), repetindo-se este procedimento por duas semanas, até que toda a matéria orgânica fosse eliminada. Utilizou-se pirofosfato de sódio como dispersante para separação das frações argila e silte fino por sifonagem. A fração silte fino foi descartada e a argila separada para análise mineralógica. As demais frações (silte grosso, areia fina e areia grossa) foram secas em estufa a 60°C e separadas por peneiramento, sendo encaminhadas posteriormente para análise mineralógica por difração de raios X.

O erro de fechamento da análise granulométrica para 33 amostras analisadas foi de mais ou menos 5% e pode ser atribuído a vários fatores, desde a pipetagem da fração fina (argila ou silte fino) até perda de material e umidade residual.

3.4 Espectrofotometria na região do infra-vermelho

As determinações de fósforo ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) foram efetuadas conforme a metodologia descrita pela American Public Health Association (APHA, 1992), que se baseia no método espectrofotométrico apresentado por Murphy & Riley (1962). Consiste na

reação de complexação do ortofosfato pelo molibdato, em meio ácido, sendo catalizada pelo antimonil, com formação de ácido fosfomolibdico, que é reduzido pelo azul de molibdênio colorido intensamente pelo ácido ascórbico, absorvendo na região dos 880 nm.

As concentrações de fósforo (PO_4^{3-} -P) foram obtidas por comparação dos valores de absorbância da amostra com os de uma curva analítica, levantada diariamente pela determinação das absorbâncias de cinco soluções analíticas preparadas a partir de uma solução padrão de concentração 50 mg PO_4^{3-} -P/L. A faixa ótima de trabalho foi de 0,15 a 1,30 mg PO_4^{3-} -P/L.

Todas as determinações foram efetuadas em um espectrofotômetro tipo 432 C FEMTO, a um comprimento de onda de 893 nm (máxima absorbância) e caminho ótico igual a 1 cm.

Para o fracionamento químico do fósforo utilizou-se o método proposto por Legg & Black (1955) para a determinação do fósforo orgânico e o método de Kurmies (1972) para a determinação do fósforo inorgânico. A escolha dos referidos métodos deve-se a uma abordagem sistemática feita por Silva (1992), que optou por estes procedimentos analíticos para o fracionamento do fósforo em sedimentos de ambiente de manguezal.

Legg & Black (1955) utilizaram amostras com peso de 1 g para 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Nos sedimentos estudados, foram feitos testes preliminares e fez-se necessária a redução de peso de amostra para 0,2 g, reduzindo-se o volume de HCl proporcionalmente, em função da alta concentração de fósforo encontrado, evitando-se assim, diluições excessivas.

No método proposto por Kurmies (1972) obtém-se o fósforo associado a ferro e alumínio (P-Fe/Al) e associado a cálcio (P-Ca). Foram utilizadas 0,5 g de amostra para 7,5 mL de solução extractante.

As etapas envolvidas nos respectivos métodos analíticos são esquematizadas na FIGURA 7.

FIGURA 7: Esquema dos métodos analíticos empregados para o fracionamento químico do fósforo.

Depois da extração com hidróxido de sódio (NaOH), a solução tornou-se marrom, devido a compostos húmicos, que fazem com que a determinação do fosfato dissolvido seja dificultada (Kurmies, 1972), pois o material húmico tende a formar quelatos com o ferro e adsorver fósforo (Maine *et al.*, 1992). Estes compostos foram

eliminados por centrifugação, depois de serem floculados com ácido sulfúrico (H_2SO_4 5N) sob aquecimento a 60 °C por cerca de 2 horas para acelerar a reação.

Os procedimentos analíticos empregados foram inicialmente testados com uma amostra de sedimento padrão, proveniente do rio Buffalo, analisada no National Institute of Standards & Technology (NIST), código SRM 2704. O teor de fosfato total nesta amostra foi 998 ± 28 mg/kg, enquanto que a análise em duplicata, na qual foram aplicados os métodos propostos por Legg & Black (1955) e Kurmies (1972), o fosfato total foi 987 ± 83 mg/kg. Isto significou uma exatidão de 1,1% e precisão de 8,4% para os métodos analíticos utilizados.

A diferença para a fração total de fósforo inorgânico entre o método de Kurmies (1972) e o método de Legg & Black (1955) foi de 6,4% ($n = 40$).

Os coeficientes de variação encontrados para as diferentes frações de fósforo são apresentados na TABELA 5. Estes valores foram calculados pela média dos erros relativos de 7 amostras de sedimentos em replicatas, intercaladas em diferentes intervalos no conjunto de 33 amostras analisadas.

TABELA 5: Erros relativos para as diferentes frações de fósforo analisadas.

	P-Ca	P-Fe/Al	P org	P total
erro analítico	9,6%	9,2%	13%	10,5%
n = 7				

3.5 Espectrometria de Plasma (ICP-AES)

ICP-AES é uma técnica de espectroscopia convencional, cujas propriedades únicas derivam da fonte de excitação particular utilizada, o plasma acoplado indutivamente. A solução de um elemento cuja concentração será determinada, é introduzida na tocha do ICP como aerosol aquoso. A luz emitida pelos átomos ou íons no ICP é convertida a um sinal elétrico por um fotomultiplicador no espectrômetro. A intensidade deste sinal elétrico é comparada a uma intensidade medida previamente de uma concentração conhecida do elemento, e a concentração da solução é então, determinada (Thompson & Walsh, 1989).

Para esta análise foi utilizado o Espectrômetro de Plasma (ICP-AES) do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química - USP.

Foram determinadas as concentrações de alumínio (Al), cálcio (Ca) e ferro (Fe) para os sedimentos estudados. As amostras foram tratadas com 25 ml de ácido clorídrico (HCl 0,5 N) para aproximadamente 1,3 g de sedimento, sob agitação mecânica por 2 horas e, posteriormente, centrifugadas. As determinações foram realizadas diretamente nos extratos obtidos.

Este procedimento analítico foi empregado com a finalidade de remover os metais sob formas mais reativas, sem atacar a matriz dos minerais dos sedimentos (Piper, 1971; Lima, 1990).

Esteves (1983) aplicou este procedimento para verificar as implicações de alguns metais, além do fósforo, para o metabolismo de ecossistemas aquáticos ou de acordo com Fiszman *et al.* (1984), através deste tipo de tratamento químico, é possível avaliar o grau de poluição por metais de origem antropogênica.

Na TABELA 6 são apresentados os coeficientes de variação obtidos para 7 amostras de sedimentos em replicatas (as mesmas utilizadas para as frações de fósforo), calculados pela média dos erros relativos.

TABELA 6: Erros relativos para os metais analisados.

	HCl-Fe	HCl-Al	HCl-Ca
erro	7,1%	8,7%	5,2%
analítico			
n = 7			

Capítulo IV

Resultados e discussão

1 Caracterização mineralógica e granulométrica dos sedimentos

As fases minerais, determinadas por difração de raios X nos sedimentos foram as mesmas para os três sítios amostrados.

Os minerais encontrados, além do quartzo, pertencem aos seguintes grupos: feldspato, mica, calcita, caulinita e vermiculita.

Esta associação mineralógica diagnosticada nas amostras dos sedimentos reflete os processos físicos e químicos de alteração das rochas circundantes ao ambiente em análise, na qual predominam filitos, quartzitos, anfibolitos e calcários (ver FIGURA 2).

Clay & Wilhm (1979) e Frink (1969) realizaram estudos em sedimentos de lagos nos Estados Unidos e verificaram a presença de minerais semelhantes aos encontrados no ambiente abordado neste trabalho. Este último pesquisador constatou a presença de illita, diagnosticada também nos trabalhos de Keulder (1982) e Van Eck (1982), levando-se em conta que as micas podem sofrer hidratação em ambientes lacustres e fluviais.

Frink (1969) também relatou que nos sedimentos do lago Bantam em Connecticut (Estados Unidos), várias mudanças químicas ocorreram quando o sedimento era transportado de solos circundantes (pH ácido) para o ambiente do lago (pH neutro). A principal destas, foi a possível dechloritização de vermiculita e sua subsequente conversão a illita, que aumentou com a profundidade da coluna d'água, enquanto a vermiculita diminuiu em proporções semelhantes.

Na área estudada, nas amostras dos pontos P1 e P2 verificou-se a partir das análises por difração de raios X, que os argilominerais do tipo 2:1 (grupo da vermiculita) tenderam a aparecer com maior frequência (picos mais intensos), com o aumento da profundidade no perfil (apesar da pequena variação entre cada amostra, de 2 em 2cm). Esta tendência não foi clara nas amostras do ponto P3.

Estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura confirmaram a mineralogia determinada por difração de raios X (com exceção de calcita e

vermiculita), além de se verificar que elementos como ferro, alumínio, cálcio, enxofre e silício destacam-se nas matrizes das várias amostras analisadas. Isto pode indicar que estes elementos apresentam teores consideráveis no material em estudo (FIGURA 8).

FIGURA 8: Imagem ao microscópio eletrônico de varredura. (A) textura geral dos sedimentos; (B) espectro obtido por EDS, indicando as associações químicas comuns nas várias amostras analisadas.

Através desta técnica foi possível também identificar o fósforo na matriz dos sedimentos. As associações químicas verificadas para este elemento são apresentadas na FIGURA 9.

FIGURA 9: Espectros obtidos por EDS, mostrando as diferentes associações químicas do fósforo nas amostras de sedimento.

Alguns minerais como gipsita e barita, peculiares ao ambiente em estudo, também foram encontrados apenas nos primeiros centímetros do ponto P1 conforme mostra a FIGURA 10.

FIGURA 10: Imagem ao microscópio eletrônico de varredura: (A) feição geral dos sedimentos no ponto P1 com gipsita no centro; (B e C) espectros obtidos por EDS para gipsita (B) e possivelmente barita (C).

Quanto à granulometria dos sedimentos, os três sítios pesquisados mostram composições bem diferentes. O ponto P1 (Casa do Luiz) apresentou pequena variação granulométrica (área de acumulação de sedimento), com predominância de argila e silte fino (profundidade da coluna d'água $\cong$ 17 m), enquanto que no ponto P2 (Bancos de Areia) as frações silte fino e silte grosso passaram a ser as mais significativas (profundidade da coluna d'água $\cong$ 1,5 m). Já no ponto P3 (Saída de Pirapora), destacaram-se níveis bastante arenosos em alguns intervalos do perfil devido à proximidade das margens e estreitamento do leito do rio nesta área (profundidade da coluna d'água $\cong$ 3 m).

Na FIGURA 11 são apresentados os resultados obtidos para as diversas frações granulométricas nos pontos amostrados.

A partir dos dados obtidos pode-se inferir que nas partes mais profundas do rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus, predominam sedimentos mais finos (argila) que incluem as camadas originais do rio, enquanto que as partículas maiores (silte, areia) estão associadas com áreas marginais.

FIGURA 11: Variação granulométrica nos perfis P1 (Casa do Luiz); P2 (Bancos de

Estas observações também foram constatadas por Keulder (1982) em sedimentos da represa de Wuras (África do Sul) e em lagos americanos (Estados Unidos) por Clay & Wilhm (1979) e Frink (1969). Estes pesquisadores estabeleceram correlações significativas entre a profundidade da coluna d'água do lago e o tamanho das partículas do sedimento.

Thomas (1969) observou que a diminuição no tamanho dos grãos em sedimentos dos lagos Erie e Ontario (região dos Grandes Lagos, USA e Canadá) estava correlacionada com a diminuição da quantidade de quartzo e aumento da fração argila e do teor de carbono orgânico. O autor associou estes resultados a uma resposta natural da sedimentação que, por sua vez, influencia nas condições de fundo do ambiente em termos de potencial redox e diagênese precoce.

2 Distribuição das formas de fósforo nos sedimentos

Nos três pontos de amostragem (P1, P2 e P3), os resultados obtidos mostraram que as concentrações de fósforo inorgânico total ($PI = P\text{-Fe/Al} + P\text{-Ca}$) foram significativamente maiores em relação ao fósforo orgânico (Porg), enquanto que os valores de fósforo total ($\Sigma PI + Porg$), mostraram uma forte tendência de diminuição com a profundidade.

As maiores concentrações de fósforo total analisadas nos primeiros 10 cm de profundidade foram encontradas na estação P3 ($x_m = 4871 \pm 630$ mg/kg, $n = 5$), enquanto que na estação P2 estes foram ($x_m = 2374 \pm 787$ mg/kg, $n = 5$) e na estação P1 ($x_m = 4563 \pm 289$ mg/kg, $n = 5$).

Os diferentes sítios de amostragem (P1, P2 e P3) apresentaram um padrão muito semelhante quanto à distribuição das diversas frações de fósforo analisadas (ver FIGURA 12).

FIGURA 12: Distribuição vertical das concentrações de fósforo orgânico (Porg), fósforo associado a ferro e alumínio (P-Fe/Al), fósforo associado a cálcio (P-Ca) e

O fósforo associado ao ferro e ao alumínio (P-Fe/Al) foi, dentre as frações determinadas, a que apresentou os maiores valores em todos os pontos analisados. Os valores encontrados variaram de 122 a 3897 mg/kg ($n = 33$), representando em relação ao fósforo total presente nos sedimentos uma variação de 66 a 86%, como pode ser verificado na FIGURA 13.

FIGURA 13: % de fósforo extraída em relação à quantidade de fósforo total ($\Sigma \text{PI} + \text{Porg}$) nos três pontos amostrados (P1, P2 e P3), $n = 11$ para cada ponto.

É importante ressaltar que a maior parte do P-Fe/Al foi extraída logo na primeira etapa do tratamento com solução de NaOH sob agitação mecânica por 1 hora. Nesta fração certamente está incluso o fósforo fracamente ligado ou adsorvido ao sedimento, tendo em vista que outros procedimentos (Hietjes & Lijklema, 1980; Van Eck, 1982) levam em conta que esta fração pode ser obtida através do tratamento inicial com solução de cloreto de amônio (NH₄Cl), precedente à solução de NaOH.

A fração que apresentou os valores mais baixos foi o fósforo associado ao cálcio (P-Ca). O intervalo de variação foi de 36 a 376 mg/kg ($n = 33$) para todos os pontos analisados. Estes valores tenderam a diminuir com a profundidade, porém de forma menos acentuada quando comparados àqueles obtidos para o P-Fe/Al. Em relação a porcentagem de fósforo total, o P-Ca variou de 6 a 19% (FIGURA 13).

A fração de fósforo orgânico (Porg) apresentou valores aproximadamente três vezes menores do que a fração de fósforo inorgânico total ($PI = P-Ca + P-Fe/Al$). Estes oscilaram entre 26 e 1268 mg/kg ($n = 33$), representando 6 a 23% do fósforo total, também com tendência de diminuição com a profundidade.

O fósforo orgânico pode ser uma fração significativa do fósforo total sedimentar (Lopez, 1991), e é usualmente relacionada ao conteúdo de carbono orgânico (Williams *et al.*, 1976; Ostrofsky, 1987).

Os dados esquematizados na FIGURA 13 indicam que os três pontos analisados, no conjunto, praticamente não diferem em porcentagem de fósforo extraído para cada fração em relação ao fósforo total. As maiores variações foram verificadas no ponto P3 (Saída de Pirapora).

No procedimento analítico utilizado, Kurmies (1972) considerou que a solução KCl-etanol usada no tratamento inicial da amostra elimina os íons Ca^{2+} , afim de evitar a precipitação destes com fosfatos na etapa subsequente; porém para Hieltjes & Lijklema (1980) esta solução mostrou-se imprópria para remoção de carbonatos presentes nos sedimentos. Com isto, a última fração analisada (P-Ca), extraída com H_2SO_4 , pode estar sendo superestimada devido à readsorção de fosfato a carbonatos que pode ocorrer no tratamento com NaOH.

De acordo com o método proposto por Hieltjes & Lijklema (1980) a solução utilizada para remoção dos íons Ca^{2+} , deve também remover todo o fósforo ligado a carbonatos em sedimentos onde existe a presença destes. Assim, estes pesquisadores propuseram solução de NH_4Cl que se mostrou mais eficiente do que KCl-etanol. Por outro lado, Kurmies (1972) baseou-se no procedimento analítico de Chang & Jackson (1957) e apresentou dados na qual hidroxiapatita e o fósforo associado ao ferro e ao alumínio eram extraídos na solução NH_4Cl .

Van Eck (1982) estudou diferentes métodos para o fracionamento químico de fósforo em amostras de material particulado no Hollands Dip/Haringvliet (Holanda) e propôs um método analítico na qual foi possível a separação do fósforo trocável (ou

fracamente ligado ao sedimento) e do fósforo ligado a carbonatos que quantificaram, respectivamente, 3 e 7% em relação aos teores de fósforo total, enquanto que o fósforo associado ao ferro representou 70%. Este autor discutiu a importância da separação destas frações de fósforo no sedimento.

Em função destas observações e devido a presença de carbonatos nos sedimentos estudados conforme indicado no item 1, os valores encontrados para o fósforo associado ao cálcio (P-Ca) podem estar sendo superestimados, mas estas variações devem ser muito pequenas quando comparadas com a fração de fósforo associada ao ferro e ao alumínio (P-Fe/Al). Isto refletiria num aumento dos valores da fração P-Fe/Al, que inclui o fósforo fracamente ligado ou adsorvido ao sedimento.

Boström (1984) apresentou resultados para sedimentos de diferentes lagos na Suécia, mostrando que lagos receptores de cargas contínuas de esgotos apresentaram considerável aumento na quantidade de fósforo fracamente adsorvido ou ligado ao sedimento em relação aos não poluídos.

A quantidade de fósforo extraída com NaOH pode ser usada como um teste químico para fósforo inorgânico biodisponível, em função do método analítico empregado (Sonzogni *et al.*, 1982).

Williams *et al.* (1980) estudando o fósforo disponível para algas, verificaram que os resultados obtidos não eram uma proporção constante do material particulado, mas estavam diretamente relacionados ao fósforo inorgânico não apatítico (extraído com NaOH).

Boas correlações entre o fósforo biodisponível determinado por bioensaios e a fração de fósforo extraída com NaOH em sedimentos de fundo de lagos e cursos d'água tributários na região dos Grandes Lagos (USA), também foram encontrados por Young & De Pinto (1982).

O fósforo ligado ao Fe e ao Al em sedimentos em suspensão e de fundo foi considerado por Maine *et al.* (1992) como a fração biodisponível no sistema Paraná Médio. Os pesquisadores ressaltaram que uma evidência poderia apenas ser obtida com bioensaios e que não existe concordância na literatura ainda, sobre qual fração de fósforo está disponível para algas.

Estas informações sugerem que a fração de fósforo associado ao ferro e ao alumínio (P-Fe/Al) pode assumir um papel extremamente significativo em termos de fósforo disponível nos sedimentos para a coluna d'água, no ambiente estudado,

considerando-se que esta fração compreendeu a maior parte do fósforo total sedimentar determinado.

O fósforo associado a cálcio (P-Ca) foi considerado por Williams *et al.* (1976) como sendo alogênico ou de origem detrítica. Estes autores argumentaram que a maior parte dos sedimentos formados na costa norte do lago Erie (na região dos Grandes Lagos, USA) era produto da erosão, ou seja, o fósforo do sedimento tinha essencialmente as mesmas formas químicas e mineralógicas que nas rochas, solos e depósitos superficiais não consolidados. Para estes autores o P-Ca tendeu a ser mais alto em regiões costeiras.

Por outro lado, Frink (1969) observou que sedimentos em ambiente de pH neutro do lago Bantam em Connecticut (USA), apresentaram-se enriquecidos em fósforo inorgânico, principalmente fósforo associado ao cálcio (P-Ca), em relação a solos com pH ácido de áreas florestadas e cultivadas, circundantes ao lago. Isto revelou que esta fração (P-Ca) poderia resultar, em parte, da conversão química de fósforo associado ao ferro e ao alumínio (enriquecidos nos solos) durante o transporte, indicando que nem todo o P-Ca em sedimentos de lago é, essencialmente, de origem primária.

A falta de correlação entre a fração de fósforo associado ao cálcio e o fósforo total em sedimentos de reservatórios espanhóis sugeriu para Lopez & Morgui (1993) que as razões de erosão e precipitação de apatita não exerceram significativo controle sobre o fósforo sedimentar.

Nas condições ambientais (considerando-se a dinâmica de ecossistemas aquáticos), a apatita não se dissolve, segundo Lopez (1991) e assim, a fração de fósforo associado a cálcio (fósforo apatítico) não tem sido relacionada a razões de liberação (Boström, 1984), mas considerada como fósforo não disponível (Williams *et al.*, 1976).

Em função da enorme diversidade de procedimentos analíticos para a determinação das frações de fósforo sedimentar (discussão no item 2 do capítulo II) torna-se difícil a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com outros ambientes, mas em termos de fração de fósforo inorgânico total existe uma tendência desta, predominar em relação à fósforo orgânico, em ambientes de água doce (Frink, 1969; Williams *et al.*, 1976; Mccallister & Logan, 1978; Salomons & Gerritse, 1981;

Armengol *et al.*, 1986; Wiltshire, 1988; Pizarro *et al.*, 1992; Maine *et al.*, 1992; Berner & Rao, 1994).

Os estudos desenvolvidos por Salomons & Gerritse (1981) utilizando o método proposto por Kurmies (1972) em sedimentos altamente contaminados do rio Reno mostraram que o fósforo associado ao ferro e ao alumínio foi a fração principal, tal qual verificada nos sedimentos provenientes do rio Tietê, na região estudada.

As concentrações de fósforo total observadas nos sedimentos de lagos de diversas regiões do mundo são altamente variáveis. O intervalo de variação tem similar magnitude quando as concentrações são comparadas a vários níveis de um perfil vertical ou a vários sítios de um ou diferentes lagos (Lopez, 1991).

Analizando sedimentos do rio Elba na Alemanha, Wiltshire (1988) enfatizou a dificuldade de se estabelecer um método exato de especiação de fósforo, devido à própria heterogeneidade de sedimentos fluviais, além do alto conteúdo de matéria orgânica, concluindo que o método utilizado foi operacionalmente definido para o fracionamento químico daqueles sedimentos, sendo específico para o ambiente estudado.

Um estudo detalhado na represa de Wuras (África do Sul) realizado por Keulder (1982), indicou que o fósforo total sedimentar não foi significativamente correlacionado com a profundidade da coluna d'água e os valores encontrados foram extremamente variáveis (desde menores que 5000 a 11000 mg/kg).

O baixo tempo de residência das águas no reservatório de Pirapora (Alvim, 1993) podem, dentre outros fatores (que serão abordados no item 3), explicar as variações encontradas quanto aos parâmetros analisados nos três sítios amostrados, principalmente no ponto P3 (Saída de Pirapora), quando os sedimentos do rio Tietê sofrem maior influência com a abertura e fechamento das comportas na barragem de Pirapora, que funciona, atualmente, em conjunto com um descarregador de fundo, cuja finalidade é aumentar a vazão naquele ponto, além do aporte de esgotos domésticos advindos do município de Pirapora do Bom Jesus, que são lançados diretamente no rio.

3 Aspectos geoquímicos do fósforo nos sedimentos

A análise química de ferro, alumínio e cálcio extraídos com HCl revelou que estes elementos estão em concentrações elevadas no ambiente, principalmente considerando-se que o tratamento aplicado liberou os metais fracamente ligados aos sedimentos.

As concentrações de ferro, alumínio, cálcio e o teor de matéria orgânica seguiram um padrão muito semelhante em relação àqueles obtidos para as diversas frações de fósforo, ou seja, existiu uma tendência clara de diminuição na concentração, com o aumento da profundidade para os três sítios amostrados conforme mostra a FIGURA 14.

Os maiores valores encontrados foram para ferro, que variou entre 2500 e 19500 mg/kg, seguido por cálcio (1400 e 9500 mg/kg) e alumínio (700 e 9000 mg/kg). Os teores de matéria orgânica oscilaram entre 0,1 e 15% do volume da amostra.

Analisando-se os primeiros 10 centímetros de cada perfil, pode-se notar que o ponto P3 (Saída de Pirapora) apresenta as concentrações mais elevadas tanto para os metais quanto para a matéria orgânica, seguido pelo ponto P1 (Casa do Luiz) e por último o ponto P2 (Bancos de Areia). Este comportamento foi igualmente verificado para as diferentes frações de fósforo, que sugere um aumento na carga de esgotos em P3, provenientes da cidade de Pirapora do Bom Jesus. As diferenças para os outros dois sítios de amostragem e as bruscas diminuições de concentração de fósforo em P3 serão discutidas posteriormente, em função da granulometria e composição mineralógica dos sedimentos.

FIGURA 14: Distribuição vertical das concentrações de ferro, alumínio, cálcio e do teor de matéria orgânica para os sedimentos dos três perfis amostrados. P1 (CL: Casa do Luiz); P2 (BA: Bancos de Areia); P3 (SP: Saída de Pirapora). As barras horizontais representam os erros relativos obtidos para cada determinação, $n = 11$ para cada ponto.

Os valores obtidos para ferro, alumínio e cálcio foram correlacionados às respectivas frações de fósforo. Neste caso, a fração P-Fe/Al foi correlacionada ao ferro e ao alumínio, o P-Ca ao cálcio e, finalmente o fósforo orgânico foi associado ao teor de matéria orgânica. Cada perfil estudado permitiu verificar a existência de uma correlação gráfica direta entre as respectivas variáveis nos três pontos analisados, conforme mostra a FIGURA 15.

FIGURA 15: Curvas de regressão linear simples com os respectivos coeficientes de correlação para diversos parâmetros analisados nos três pontos amostrados (P1, P2 e P3), n = 11 para cada ponto.

O grau de associação verificado entre os diversos parâmetros analisados (FIGURA 15) foi muito semelhante para os três perfis (P1, P2 e P3) que apresentaram diferentes concentrações, tanto para as frações de fósforo, quanto para os metais e o teor de matéria orgânica.

O impacto que o rio Tietê sofre na região de Pirapora do Bom Jesus, com o aumento constante da entrada de esgotos (aporte de nutrientes e metais), pôde ser diagnosticado em função dos resultados obtidos, quando se detectaram altas correlações entre as diversas variáveis analisadas nos perfis de sedimento (P1, P2 e P3), que sugerem concentrações elevadas de fósforo e metais (Fe, Al e Ca), além de matéria orgânica na coluna d'água. Isto também foi constatado por Pizarro *et al.* (1992) em sedimentos do rio de la Plata, onde foi verificado que a concentração máxima de fósforo total ocorreu na área influenciada pelas maiores descargas de esgotos de Buenos Aires (Argentina). Situação semelhante foi observada por Williams *et al.* (1976) quando uma amostra de sedimento do lago Erie tomada da desembocadura do rio Detroit (USA), apresentou uma alta correlação entre ferro e fósforo inorgânico, como consequência das grandes quantidades de fósforo, advindas da área metropolitana de Detroit.

Comparando-se os teores mais elevados de fósforo total dos sedimentos do rio Tietê (5002 mg/kg em P1, 3314 mg/kg em P2 e 5486 mg/kg em P3) no ambiente estudado pode-se verificar que estes foram mais altos (2 a 3 vezes mais) em relação à concentração máxima de fósforo total encontrada nos sedimentos do rio de la Plata, que foi 1604 mg/kg (Pizarro *et al.*, 1992) e 2863 mg/kg na área do lago Erie influenciada pelo rio Detroit (Williams *et al.*, 1976).

Na FIGURA 16 são apresentadas as razões ($P-PO_4^{3-}$: metal) para as diferentes frações de fósforo extraídas dos sedimentos e os respectivos metais associados, em função da profundidade.

FIGURA 16: Razões ($P-PO_4^{3-} : \text{metal}$) para as diferentes frações de fósforo analisadas e os respectivos metais associados nos três perfis de sedimento (P-Fe/Al:Fe; P-Fe/Al:Al; P-Ca:Ca).

Novamente pode-se notar a semelhança existente entre os três perfis analisados. A razão P-Fe/Al : Al nos sedimentos estudados é maior do que a razão P-Fe/Al : Fe, que diminuem com o aumento da profundidade. Este comportamento é semelhante à distribuição de fósforo e metais (Fe, Al e Ca) nos sedimentos e indica claramente proporções bem mais altas para as frações de fósforo em relação a estes metais nos primeiros centímetros dos testemunhos de sedimento. O grau de correlação encontrado entre o P-Fe/Al e alumínio foi um pouco maior do que para o ferro (FIGURA 15), que pode ser confirmado pelas mais altas razões ($P-PO_4^{3-} : \text{metal}$) verificadas na FIGURA 16. Contrariamente ao ferro e alumínio, a razão P-Ca : Ca mostrou-se muito mais baixa e apresentou um comportamento quase constante ou com uma fraca tendência de aumento com a profundidade.

De acordo com Lijklema (1977), a dessorção de fosfato dos sedimentos para a coluna d'água ocorre em função de um aumento de pH, sendo fortemente dependente da razão P : Fe e aumenta a razões mais altas. Este autor também ressaltou que esta observação é importante quando considera-se o papel do ferro no transporte vertical do fosfato.

O papel do ferro e alumínio na dinâmica do fósforo no sedimento é bem documentado (Lopez & Morgui, 1993). A concentração de ferro em sedimentos está entre as variáveis mais frequentemente estudadas em relação ao fósforo sedimentar (Lopez, 1991), por causa da associação química entre estes dois elementos revelada por Mortimer (1941, 1942). Por outro lado, a relação entre cálcio e fósforo sedimentar não tem sido estudada em termos de concentrações totais, mas em termos de espécies de fósforo (Lopez, 1991).

Williams *et al.* (1976) encontraram uma correlação direta entre o fósforo inorgânico não apatítico (associado a ferro e alumínio) e o conteúdo de ferro total para os sedimentos do lago Erie (na região dos Grandes Lagos, USA). Correlação semelhante foi também diagnosticada por Ostrofsky (1987), que estudou o comportamento de ferro total e fósforo inorgânico em 66 lagos norte americanos chegando a conclusão que o fósforo inorgânico sedimentar apresentou alta correlação com o conteúdo de ferro dos sedimentos; isto se deve ao fato de que o fósforo ligado ao ferro compreendeu a maior parte da fração do fósforo inorgânico total. Este último autor também concluiu que o ferro teve um significado muito mais importante sobre a química do fósforo nos sedimentos do que o estado trófico ou a alcalinidade dos lagos.

O fósforo orgânico sedimentar é uma função do teor de matéria orgânica nos sedimentos estudados. Ostrofsky (1987) também encontrou uma correlação direta entre fósforo orgânico e o conteúdo orgânico do sedimento medido por LOI (perda por ignição), enquanto que para Williams *et al.* (1976) a correlação entre os teores de carbono orgânico e o fósforo orgânico em amostras de sedimentos do lago Erie, sugeriu que esta fração de fósforo seria uma parte integrante da matéria orgânica destes sedimentos.

Na TABELA 7 são apresentados os coeficientes de correlação entre as diferentes frações de fósforo e os demais parâmetros analisados, obtidos por curvas de regressão linear simples, considerando-se os três perfis com 11 subamostras cada, totalizando 33 determinações.

TABELA 7: coeficientes de correlação simples (r) para os diferentes parâmetros analisados (* : $p < 0,0004$; ** : $0,65 < p < 0,83$; $n = 33$), onde P inorg= (Σ P-Fe/Al + P-Ca), silte= (silte fino + silte grosso) e areia= (areia fina + areia grossa).

	Fe	Al	Ca	M.O.	argila	silte	areia
P-Fe/Al	0,92*	0,96*	0,95*	0,90*	0,04**	0,61*	-0,62*
P-Ca	0,80*	0,96*	0,89*	0,84*	0,08**	0,68*	-0,67*
P inorg	0,91*	0,96*	0,95*	0,90*	0,04**	0,62*	-0,62*
P org	0,79*	0,90*	0,95*	0,94*	0,04**	0,58*	-0,61*
P total	0,90*	0,96*	0,96*	0,92*	0,04**	0,62*	-0,63*

Quando os três perfis (P1, P2 e P3) são analisados, no conjunto, as correlações entre os metais fracamente ligados aos sedimentos e as frações de fósforo não diferem daquelas verificadas na FIGURA 15. É interessante observar na TABELA 7 que todos os metais (Fe, Al e Ca), assim como a matéria orgânica, estão rigorosamente associados às diferentes frações de fósforo no ambiente estudado.

As análises feitas por microscopia eletrônica de varredura corroboram com os dados apresentados na TABELA 7, na qual o fósforo aparece intimamente associado aos vários metais analisados. Na FIGURA 9 pode-se notar que o alumínio apresentou o pico de maior intensidade em um dos espectros, o que justificaria as altas razões P-Fe/Al : Al verificadas na FIGURA 16.

Vários pesquisadores, entre os quais, Frink (1969), Syers *et al.* (1973), Williams *et al.* (1976), Salomons & Gerritse (1981) e Keulder (1982) indicaram que o fósforo associa-se preferencialmente à fração argila do sedimento, presente nas partes mais profundas do corpo d'água (porções centrais).

Com relação ao comportamento das frações de fósforo, incluindo o fósforo total nas diferentes frações granulométricas dos sedimentos estudados no rio Tietê, este elemento apresentou uma correlação significativa com a fração silte do sedimento (que em geral apresentou-se em sua maior parte como silte fino). Contrariamente ao que poderia ser esperado no ambiente, não houve correlação com a fração argila, enquanto que para a fração areia as correlações foram negativas (ver TABELA 7).

Williams *et al.* (1976) explicaram que a associação de fósforo inorgânico não apatítico (P-Fe/Al) à fração argila pode ocorrer se (a) partículas de argila mais finas ocupam uma grande proporção da fração de argila total em sedimentos de alto conteúdo de argila e se (b) as partículas mais finas de argila, em virtude de sua maior

capacidade de adsorção, são associadas com grandes quantidades de matéria orgânica, compostos de ferro e fósforo inorgânico não apatítico do que partículas mais grossas de argila.

A ausência de correlação entre as frações de fósforo dos sedimentos nos perfis analisados e as respectivas frações de argila talvez possa ser explicada em função das observações feitas por Williams *et al.* (1976) ou pela própria natureza composicional dos sedimentos, além dos processos biogeoquímicos que atuam na fixação do fósforo às partículas do sedimento.

Pizarro *et al.* (1992) ressaltaram que o mais baixo valor de fósforo total (106 mg/kg) nos sedimentos do rio de la Plata foi verificado em uma amostra de sedimento que era quase que exclusivamente de composição arenosa (96,6%). O conteúdo de areia foi negativamente correlacionado com todos os parâmetros examinados nos estudos de Williams *et al.* (1976). A principal parte da fração areia é composta de quartzo e feldspato de origem detrítica e de comportamento químico essencialmente inerte (Williams *et al.*, 1976) ou adsorvem quantidades de fósforo insignificantes (Stone & Mudroch, 1989).

As relações entre fósforo particulado e os elementos Fe, Ca, Al e Si nos sistemas de rios mundiais (dados de Martin & Meybeck, 1979 *in* Subramanian & Vaithiyanathan, 1988) indicaram que o alumínio e o ferro estavam significativamente correlacionados ao fósforo, enquanto que Ca e Si apresentavam uma correlação negativa. A forte correlação positiva entre o Fe e Al com o fósforo no material em suspensão sugeriu a presença de fosfatos amorfos de Fe e Al, ou de formas criptocristalinas de minerais como strengita ou vivianita (Subramanian & Vaithiyanathan, 1988).

Em geral, as correlações entre frações de fósforo e metais nos sedimentos são feitas com base na concentração total dos metais (Williams *et al.*, 1976; Ostrofsky, 1987; Silva, 1992; Pizarro *et al.*, 1992; Lopez & Morgui, 1993). Outros pesquisadores analisaram os metais fracamente ligados aos sedimentos em função do seu significado em termos de disponibilidade dentro do ecossistema (Esteves, 1983; Lima, 1990; Fiszman *et al.*, 1984).

Nos trabalhos de Williams *et al.* (1976) o ferro foi analisado nos sedimentos por fluorescência de raios X (ferro total) e ataque com ácido clorídrico concentrado (HCl conc.-Fe). Nesta segunda determinação os valores foram menores, porém estas duas

frações de ferro sedimentar foram significativamente correlacionadas ao fósforo inorgânico não apatítico (associado ao ferro e alumínio). O comportamento para o manganês foi semelhante, porém o grau de associação foi menor.

Os autores anteriormente citados sugeriram que o ferro não extraído com ácido clorídrico concentrado (diferença entre o Fe total e o HCl conc.-Fe) não estava associado ao fósforo inorgânico. Esta porção de ferro não reativa estaria na forma de minerais primários como anfibólios, piroxênios, ilmenita, magnetita e clorita, além de outras formas de ferro. Com base nestes dados, foi verificado que mesmo associações mais próximas podem ser encobertas se, em vez de valores totais, medidas das formas mais facilmente extraíveis dos elementos forem usadas.

Os dados obtidos para os sedimentos do rio Tietê na área de Pirapora do Bom Jesus, mostraram-se discordantes das observações feitas por Williams *et al.* (1976) com respeito a associação entre metais fracamente ligados aos sedimentos e frações de fósforo sedimentar.

Uma explicação direta para as fortes correlações encontradas entre metais fracamente ligados aos sedimentos (Fe, Al e Ca) e fósforo (P-Fe/Al, P-Ca, P org e P total), além do teor de matéria orgânica no ambiente estudado, seria o nível de saturação das águas do rio Tietê naquela região. Esta saturação incluiria excesso de fósforo cujos teores variaram entre 0,255 e 4,600 mg/L na área do ponto P1 e, entre 0,345 e 3,500 mg/L na área do ponto P3 para o ano de 1994, de acordo com os dados disponíveis no relatório CETESB (1995). Tal fato foi verificado com outros metais, entre os quais, o ferro cujos dados disponíveis no relatório CETESB (1995) referentes ao ano de 1994, revelaram teores de Fe que variaram entre 2,09 e 7,50 mg/L na área do ponto P1 e, entre 2,17 e 5,39 mg/L na área do ponto P3.

Lopez & Morgui (1993) constataram que as diferenças entre fósforo extraído com NaOH (associado a ferro e alumínio) para o conjunto de amostras de sedimentos provenientes de 43 reservatórios estudados na Espanha poderiam ser explicadas em função dos conteúdos de ferro e alumínio totais nos sedimentos, ou seja, quando as concentrações de P-Fe/Al aumentavam, estes metais apresentavam tendência semelhante. A fração de fósforo extraída com HCl (associada a cálcio) foi significativamente correlacionada aos teores de cálcio total no sedimento.

Os dados obtidos por Lopez & Morgui (1993) indicaram uma distribuição regional para as diferentes frações de fósforo analisadas, na qual os autores

consideraram os aspectos geológicos da área abordada. Os valores de fósforo total sedimentar relacionados para sedimentos calcários são usualmente menores do que aqueles observados para os sedimentos não calcários (Bortleson & Lee, 1974 *in* Lopez & Morgui, 1993), enquanto que rochas silicosas ígneas, em geral, tem conteúdos de ferro e alumínio mais altos e conteúdos de cálcio mais baixos do que as rochas sedimentares (Forstner, 1977).

As unidades litológicas circundantes ao rio Tietê, na área estudada, são essencialmente sedimentares (filitos, calcários e quartzitos, com exceção de alguns corpos anfíbolíticos) e, assim sendo, a maior influência na composição dos sedimentos seria quanto aos teores de cálcio, o que pôde ser constatado diretamente pela presença de gipsita no ponto P1. Isto não quer dizer que o ambiente também não seja impactado por cálcio presente nas cargas de esgotos que o rio recebe constantemente.

Para rios poluídos com altas concentrações de fósforo dissolvido, Brummer & Lichtfuss (1978 *in* Subramanian & Vaithyanathan, 1988) concluíram que o fósforo particulado estava principalmente na forma de fosfatos de Al e Fe. Esta forma de associação de fósforo foi a fração predominante nos sedimentos de fundo do rio Tietê, na área estudada.

De acordo com Fox (1993), em rios turbídicos com baixas concentrações de cálcio, os níveis de fosfato são controlados por uma solução sólida fosfato-hidróxido-férrico presente em suspensões coloidais ou no material particulado. O hidróxido amorfo de ferro, como oposto a hidróxido de alumínio, pareceu compreender a fase sólida controladora do equilíbrio com fosfatos. Para isto ocorrer no ambiente, Fox (1993) considerou que (1) concentrações de fosfato covariaram com concentrações do íon férrico no rio Sepik (Nova Guiné); (2) ferro, em geral, tem uma maior afinidade por fosfato; (3) sais férricos hidrolizam mais facilmente do que sais de alumínio (Hsu, 1976 *in* Fox, 1993), e (4) rios estão em equilíbrio próximo com hidróxido férrico amorfo (Fox, 1988), enquanto que dados da concentração de alumínio indicaram que este elemento estaria mais próximo à saturação de caulinita do que hidróxido de alumínio amorfo no ambiente (Beck *et al.*, 1974).

Nos sedimentos do rio de la Plata, o ortofosfato (fosfato dissolvido) foi melhor correlacionado com o Al do que Fe, porém a correlação com Fe foi também alta o

suficiente para sugerir um importante papel do Fe no equilíbrio do ortofosfato (Pizarro *et al.*, 1992).

A adsorção de ortofosfato sob uma superfície metal-óxido, tais como óxidos de Al ou Fe, ou sob uma superfície de argila, tais como montmorilonita ou caulinita, segue a característica da formação de um complexo (Stumm & Morgan, 1970). A formação do complexo através de um hidróxido de metal trivalente é ligada ao seguinte processo (Pizarro *et al.*, 1992):

onde Me é Fe ou Al.

o-P (ortofosfato) é explicado pela soma:

A capacidade de adsorção de fosfato por caulinita, montmorilonita e illita foi medida experimentalmente por Edzwald *et al.* (1976), que obtiveram, respectivamente, os seguintes valores de adsorção 0,091 mg P/g; 0,746 mg P/g e 2,51 mg P/g.

Os autores citados optaram por estudar argilominerais comuns em ambientes aquáticos e concluíram que para caulinita e illita, a máxima adsorção de fosfato ocorreu em um pH variando entre 4 e 5, com diminuição das quantidades de adsorção a valores de pH mais altos e mais baixos; a adsorção de fosfato por montmorilonita, aumentou com aumento do pH. O mecanismo de adsorção de fosfato foi explicado em termos de tipo de argilomineral, pH e conteúdo de metal livre (extraível com ácido) das argilas.

Nas amostras de sedimentos provenientes do rio Tietê não foi possível uma análise mineralógica quantitativa, uma vez que não foram estudados individualmente os argilominerais caulinita (7A°), vermiculita (14A°) e grupo da mica (10A°); entretanto os resultados obtidos mostraram que caulinita e minerais do grupo das micas tiveram uma tendência de predominar em todos os difratogramas (apresentaram picos mais intensos), em relação à vermiculita. De acordo com os dados de Edzwald *et al.* (1976) a caulinita adsorve muito pouco fosfato em comparação à illita, que pode estar presente no ambiente, englobado neste trabalho, no grupo das micas. Por outro lado, os difratogramas de vermiculita, que estaria em uma fase intermediária ($\cong$ montmorilonita) de adsorção de fosfato, entre caulinita e illita, apresentaram em dois

pontos (P1 e P2) tendência de aumento (picos mais intensos) com a profundidade nos perfis. Tal tendência não foi igualmente observada para os demais parâmetros analisados (frações de fósforo e metais). Esta informação complementaria os dados de correlação (ver TABELA 7) na qual não se encontrou associação da fração argila com quaisquer frações de fósforo ou fósforo total. Isto também é favorecido pelo fato das partículas de argila poderem se agregar em águas altamente salinas resultando em uma redução na área de superfície disponível para adsorção (Edzwald *et al.*, 1976).

Edzwald *et al.* (1976) ressaltaram que os resultados obtidos para as capacidades de adsorção de fosfatos em argilomerais são de interesse relativo para o transporte de fósforo de solos para dentro de águas naturais. Argilas, tais como caulinita e illita, durante períodos de alto “*runoff*” e sob condições de pH ácido suave conteriam altas quantidades de fosfato ligado às partículas de argila. O transporte destas argilas para dentro de um lago onde a diluição ocorre e onde o pH pode ser naturalmente mais alto resultaria na liberação de fósforo. Entretanto, estes autores observaram que o processo completamente oposto tomaria lugar para argilas ricas em cálcio (por exemplo, montmorilonita, vermiculita).

Os trabalhos de Edzwald *et al.* (1976) indicaram que o conteúdo de metal livre das argilas foi muito mais importante (em particular para o Fe e Ca) no processo de adsorção do que a razão alumínio-sílica, concluindo que estes dados são de particular interesse desde que em sistemas de águas naturais, interações entre Fe, Ca, P e as argilas representem um papel chave na determinação da fração de fosfato solúvel.

Experimentos de laboratório realizados por Stone & Mudroch (1989) sobre a adsorção de fosfato inorgânico em frações de diversos tamanhos de partículas separadas, de sedimentos de dois rios da bacia de drenagem do lago Erie sugeriram, que o tamanho de partícula não teve efeito sobre a adsorção de fosfato. Entretanto, a composição química e a mineralogia foram parâmetros importantes que controlaram a adsorção ou dessorção de fosfatos sobre as partículas sólidas presentes nos sedimentos.

As fases geoquímicas mais significativas, conhecidas como coletores ou concentradores para elementos traços e fósforo, foram sugeridas por Horowitz & Elrich (1985 *in* Stone & Mudroch, 1989).na seguinte ordem decrescente de reatividade: óxidos amorfos de Fe > Fe total extraível > Fe reativo > argilas > Mn total extraível > óxidos de Mn.

Os perfis estabelecidos na área estudada para as diferentes frações de fósforo (P-Ca, P-Fe/Al e P org), assim como os metais (Fe, Al e Ca) e o teor de matéria orgânica mostraram claramente um acúmulo destas fases logo nos primeiros centímetros de profundidade. Isto pode indicar que (1) estes primeiros centímetros do sedimento são mais ativos quimica e biologicamente, pelas concentrações mais elevadas de matéria orgânica; (2) o fósforo, assim como os metais e matéria orgânica medida tendem a migrar para a coluna d'água ou (3) o ambiente tem recebido um aporte muito maior de cargas externas de fósforo e metais, além da carga orgânica, nos últimos anos, que ficam registrados no sedimento.

Os estudos de Ostrofsky (1987) revelaram que lagos com mais ferro sedimentar tendem a ter desproporcionalmente mais fósforo ligado ao ferro e fracamente adsorvido, que são as espécies que mais comumente contribuem para a carga interna de fósforo no corpo d'água. O fósforo ligado ao ferro é liberado a baixo potencial redox, e fósforo ligado ao ferro fracamente adsorvido incluem o fósforo reativo solúvel intersticial, que pode migrar para águas adjacentes (hipolímnio), indicando que lagos mais susceptíveis a carga interna de fósforo serão aqueles que tem sedimentos ricos em ferro e hipolímnio anóxico.

As observações feitas por Ostrofsky (1987) corroboram com a hipótese (2) descrita anteriormente para os sedimentos na área estudada, ou seja, a maior parte do fósforo ($\cong 70\%$) nos sedimentos do rio Tietê para os três sítios amostrados, associa-se ao ferro e alumínio e os maiores teores de metais fracamente ligados aos sedimentos foram encontrados para o ferro. O ambiente na região de Pirapora do Bom Jesus é marcado pela ausência predominante de oxigênio dissolvido na água (teores variaram de 0,0 a 1,0 mg/L para o ano de 1994, na área do ponto P1, próximo à barragem de Pirapora, dados obtidos no relatório CETESB, 1995) ou são muito baixos (variaram entre 0,2 e 5,0 mg/L para o ano de 1994, na área do ponto P3, no centro da cidade de Pirapora, dados obtidos no relatório CETESB, 1995). Estes baixos valores de oxigênio dissolvido (OD) foram confirmados pelos valores de Eh medidos durante os trabalhos de campo, que foram muito baixos (-280 mV), principalmente no ponto P1 onde há ausência de OD, e nos pontos P2 e P3 foram respectivamente -210 mV e -60 mV. No ponto P2 os sedimentos sofrem maior influência da ação dos ventos, podendo ser expostos devido a baixa profundidade da lâmina d'água ($\cong 1,5$ m) e a oscilação no nível de água do reservatório. O ponto P3, está sujeito à maiores descargas

(turbulências), devido a abertura constante das comportas da barragem e do descarregador de fundo.

Os valores de pH medidos para os três pontos variaram entre 6 e 8 que, segundo Winfield (1995) é a faixa de pH na qual o fósforo atinge a sua máxima disponibilidade no ambiente.

Apesar dos teores de metal fracamente ligado aos sedimentos, nos três sítios pesquisados, terem sido mais elevados para o ferro, as razões mais altas entre fração de fósforo associado a ferro e alumínio (P-Fe/Al) foram encontradas para o alumínio e, secundariamente, para o ferro, sugerindo que o alumínio também exerce um papel significativo no equilíbrio entre o fósforo e o sedimento, além de indicar que estes sedimentos são extremamente aluminosos (como pode ser verificado pela mineralogia encontrada e análise por microscopia eletrônica de varredura).

Embora as frações de fósforo tenham sido altamente correlacionadas entre si aos metais (Fe, Al e Ca) analisados nos sedimentos, os resultados mostraram que a maior parte do fósforo associou-se a ferro e alumínio. Isto pode ser explicado pelo diagrama de fases proposto por Golterman (1988) na qual o fosfato dissolvido (o-P) em sedimentos que continham altas concentrações de carbonato ($\text{CaCO}_3 = 10\text{-}30\%$) estava ligado a hidróxido de ferro, preferivelmente do que CaCO_3 (fósforo associado a cálcio).

Golterman (1988) considerou que as concentrações de fosfato dissolvido (o-P) que podem ocorrer em águas doces estão no intervalo $0,01 \text{ mg} < \text{o-P} < 1,0 \text{ mg/L}$ e o pH varia de 6 a 9. A concentração de fosfato dissolvido em equilíbrio com apatita será tão alta ou baixa para o equilíbrio com oxi-hidróxido de ferro e fósforo ($\text{Fe}(\text{OOH}) \sim \text{P}$), dependendo da razão Fe/P do sedimento.

De acordo com o diagrama proposto por Golterman (1988) com o aumento da concentração de ortofosfato ou do pH, atinge-se o produto de solubilidade da apatita ($K_{ps} = 10^{-50}$) e assim, fosfato de cálcio não estaria precipitado se mais fosfato fosse adicionado ao sistema, desta forma, o CaCO_3 adsorveria o excesso de fósforo que poderia não estar ligado a $\text{Fe}(\text{OOH})$. O ferro não representaria um papel importante na água, quando sua concentração fosse muito baixa.

O estudo de Golterman (1988) foi baseado no produto de solubilidade da apatita como medida em dois rios de água dura (Reno e Rhône, na Europa Central) e na adsorção de ortofosfato a hidróxido de ferro. Comparando-se estas informações com

os dados obtidos para o ambiente do rio Tietê, na área estudada, é importante observar que, além das altas concentrações dos metais analisados e da afinidade do fósforo por ferro e alumínio, preferivelmente do que cálcio, existe um fator muito mais importante dentro das condições ambientais, que são os baixos potenciais redox encontrados, indicando possivelmente, a presença de fosfatos de ferro mais estáveis que podem se formar em ambiente redutor (Nriagu & Dell, 1974).

Nriagu & Dell (1974) sugeriram, que em muitos casos, o precipitado de oxihidróxidos férricos da água adjacente (hipolímnio) são estabilizados nos sedimentos, por suas subseqüentes interações com o fósforo nos fluídos intersticiais como segue:

Estes hidroxifosfatos ferroso-férrico são mais estáveis a condições de Eh e pH comumente encontrados na interface água-sedimento. Abaixo da interface, os autores citados observaram que as condições de Eh podem dissolver estes complexos incongruentemente para formar vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ou uma mistura de vivianita com reddingita ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou anapaíta ($\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sendo que a solubilidade dos fosfatos ferrosos pode controlar as concentrações de fósforo na água intersticial e indiretamente a liberação de fósforo para a água adjacente.

Um outro fator que indica a maior afinidade de fósforo por ferro (ou alumínio) no ambiente do rio Tietê, na área estudada, é a presença de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e barita (BaSO_4).

Estudos experimentais de evaporação da água do mar (Usiglio, 1849; Stewart, 1963 in Drever, 1988) mostraram que a precipitação de gipsita começa depois que cerca de 80% da água foi evaporada, precipitando carbonato de cálcio inicialmente. A concentração de sulfato na água do mar é muito maior do que a de cálcio e assim, todo o cálcio foi removido da solução na forma de gipsita, enquanto o sulfato na solução aumentou. Condições anóxicas desenvolvem-se facilmente em salmouras (ambiente marinho) por causa da diminuição da solubilidade do oxigênio com o aumento da salinidade (Drever, 1988).

A presença de gipsita no ambiente pode resultar da oxidação da pirita (FeS_2) e reação com calcita (CaCO_3), (Drever, 1988). No ponto P1 da área estudada, onde foi encontrado gipsita, é pouco provável que ocorra oxidação de pirita pois o Eh é muito

baixo e assim sendo, a formação deste mineral certamente está relacionada a altas concentrações de cálcio em solução e sulfato que ainda não foi reduzido a sulfeto no ambiente.

Berner & Berner (1987) verificaram que as concentrações de sulfato das águas têm aumentado drasticamente devido aos “ *inputs* ” atmosféricos de queima de combustível fóssil e uso de fertilizantes.

Os resultados obtidos por Caraco *et al.* (1993) mostraram que razões de Fe/P em águas de fundo de lagos estavam significativamente relacionadas às concentrações de sulfato da água de superfície. As mais altas razões de Fe/P em sistemas com baixas concentrações de sulfato não era devido apenas aos mais altos conteúdos de ferro em águas de fundo anóxicas mas também às concentrações mais baixas de fósforo em águas anóxicas. Assim, estes autores sugeriram que aumentos induzidos antropogenicamente nas concentrações de sulfato das águas podem ter um duplo efeito sobre a ciclagem de fósforo em lagos. As mais altas concentrações de sulfato podem tanto aumentar a magnitude de fósforo liberado dos sedimentos quanto aumentar a disponibilidade de fósforo liberado dos sedimentos para águas de fundo anóxicas.

Os sedimentos estudados do ponto P1 apresentaram teores extremamente elevados para sulfetos (Bevilacqua, J. E. comun. pessoal), significando que a entrada excessiva de esgotos também contribuem para o aumento de compostos de enxofre no rio Tietê, na área de Pirapora do Bom Jesus.

CAPÍTULO V

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa mostram que as águas do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, além de estarem extremamente comprometidas em função da entrada constante de esgotos advindos da Região Metropolitana de São Paulo, poderão ser influenciadas muito mais pelas cargas internas de fósforo e metais que podem ser liberados dos sedimentos, nas condições atuais de pH (entre 6 e 7) e Eh (entre -60 e -280 mV) do ambiente estudado

Nos três pontos de amostragem (P1, P2 e P3), as concentrações da fração de fósforo inorgânico total ($PI = P\text{-Fe/Al} + P\text{-Ca}$) foram significativamente maiores em relação à fração de fósforo orgânico (P_{org}), ambas apresentaram tendência acentuada de diminuição com a profundidade.

As altas razões ($PO_4^{3-} : \text{metal}$) encontradas para os elementos alumínio e ferro em relação à fração $P\text{-Fe/Al}$ nos sedimentos, provavelmente indicam a possibilidade de liberação desta fração de fósforo (aproximadamente 70% do fósforo total) dos sedimentos para a coluna d'água, além da susceptibilidade destes metais (principalmente o ferro, por estar em maior concentração) a retornarem para as águas adjacentes.

As frações de fósforo, incluindo o fósforo total, mostraram uma correlação significativa com a fração silte do sedimento (que em geral apresentou-se em sua maior parte como silte fino), contrariamente ao que poderia ser esperado no ambiente, não houve correlação com a fração argila, enquanto que para a fração areia as correlações foram negativas. A ausência de correlação entre as frações de fósforo e a argila pode ser explicada em função da natureza composicional dos sedimentos, além dos processos biogeoquímicos que atuam na fixação do fósforo às partículas do sedimento.

As significativas correlações verificadas entre os metais (Fe, Al e Ca), o teor de matéria orgânica e as frações de fósforo dos sedimentos analisados, indicam um nível de saturação elevado para estes elementos (além de compostos orgânicos) nas águas do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus.

Os perfis estabelecidos na área estudada, para as diferentes frações de fósforo (P-Ca, P-Fe/Al e Porg), assim como os metais (Fe, Al e Ca) e o teor de matéria orgânica mostraram claramente um acúmulo destas fases logo nos primeiros 10 centímetros de profundidade, indicando que: (1) estes primeiros centímetros dos sedimentos são mais ativos quimica e biologicamente, também pelas concentrações mais elevadas de matéria orgânica; (2) o fósforo, assim como os metais e a matéria orgânica medida tendem a migrar para a coluna d'água ou (3) o ambiente tem recebido um aporte muito maior de cargas externas de fósforo, metais e cargas orgânicas nos últimos anos, que ficam registrados nos sedimentos.

A presença de gipsita e barita evidenciam a influência de compostos de enxofre no ambiente estudado, confirmando os elevados teores em sulfeto nos sedimentos do rio Tietê, na região estudada (Belivacqua, J.E., comunicação pessoal).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. (1964) Fundamentos geológicos do relevo paulista. In: Geologia do Estado de São Paulo. Boletim do Instituto Geológico e Geográfico, v.41, p.167-262.
- ALVIM, A.M. (1993) Simulação do transporte de sedimentos no reservatório de Pirapora. São Paulo, CETESB, 19p.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed., Water Environment Federation, American Water Works Association.
- ARMENGOL, J.; CRESPO, M.; MORGUÍ, J.A.; VIDAL, A. (1986) Phosphorus budgets and forms of phosphorus in the Sau reservoir sediment: an interpretation of the limnological record. Hydrobiologia, v.143, p.331-336.
- BELJAVSKIS, P. (1988) Prospecção geoquímica experimental na ocorrência de ouro Tapera Grande, Guarulhos - SP. São Paulo, 161p. (Dissertação - Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BECK, K.C.; RUETER, J.H.; PURDUE, E.M. (1974) Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.38, p.341-364.
- BERGMANN, M. (1988) Caracterização estratigráfica e estrutural da sequência vulcano-sedimentar do Grupo São Roque - na região de Pirapora do Bom Jesus - Estado de São Paulo. São Paulo, 155p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BERNER, E.K. & BERNER, R.A. (1987) The global water cycle: Geochemistry and Environment. Prentice-Hall, Englewood Cliffs - USA, 397p.
- BERNER, R.A. & RAO, J. (1994) Phosphorus in sediments of the Amazon river and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.58, n.10, p.2333-2339.
- BISTRICHI, C.A. (1982) Geologia do Sinclínio de Pirapora, SP. São Paulo, 92p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BOSTRÖM, B. (1984) Potencial mobility of phosphorus in different types of lake sediments. International Revue gesan Hydrobiologie, v.69, p.457-474.
- ÇARACO, N.F.; COLE, J.J.; LIKENS, G.E. (1993) Sulfate control of phosphorus availability in lakes. Hydrobiologia, v.253, p.275-280.

CASTRO, N. & MARTINS, M.T. (1984) Presença de bactérias nas espumas formadas no rio Tietê em Pirapora do Bom Jesus: ações visando diminuir o risco de contaminação da área urbana. Revista DAE-SABESP, v.44, n.138, p.234-235.

CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1995) Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 1994. São Paulo, 269p. (Relatório Interno).

CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1994) Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 1993. São Paulo, 225p.

CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1993) Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 1992. São Paulo, 251p.

CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1992) Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 1991. São Paulo, 163p.

CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1985) Avaliação dos efeitos das regras operacionais do Alto Tietê no Médio Tietê Superior. São Paulo, 200p.

CHANG, S.C. & JACKSON, M.L. (1957) Fractionation of soil phosphorus. Soil Science, v.84, p.133-144.

CLAY, E.M. & WILHM, J. (1979) Particle size, percent organic carbon, phosphorus, mineralogy and deposition of sediments Ham's and Arbuckle Lakes. Hydrobiologia, v.65, n.1, p.33-38.

CORBRIDGE, D.E.C. (1990) Phosphorus - an outline of its chemistry, biochemistry and technology. Studies in Inorganic Chemistry. 4^a ed., The Netherlands, Elsevier Science Publishers B.V., v.10, 1092p.

DANEN-LOUWERSE, H.; LIJKLEMA, L.; COENRAATS, M. (1993) Iron content of sediment and phosphate adsorption properties. Hydrobiologia, v.253, p.311-317.

DREVER, J.I. (1988) The geochemistry of natural waters. New Jersey - USA, Prentice Hall Ed., 437p.

EDZWALD, J.D.; TOENSING, D.C.; LEUNG, M.C. (1976) Phosphate adsorption reactions with clay minerals. Environmental Science & Technology, v.10, n.5, p.485-490.

EMPLASA - EMPRESA METROPOLITANA DE PLANEJAMENTO DA GRANDE SÃO PAULO S.A (1984) Folhas Topográficas de Santana de Parnaíba e Cabreúva. São Paulo. São Paulo (Escala 1:50.000).

- EMSLEY, J. (1980) The phosphorus cycle. In: HUTZINGER, O. The Handbook of Environment Chemistry. Berlin, Springer-Verlag, p.147-167.
- ESTEVEES, F.A. (1988) Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro, Ed. Interciência-Finep, 575p.
- ESTEVEES, F.A. (1983) Levels of phosphate, calcium, magnesium and organic matter in the sediments of some Brazilian reservoirs and implications for the metabolism of the ecosystems. Archiv fur Hydrobiologie, v.96, n.2, p.129-138.
- EYSINK, G.G.J.; HATAMURA, E.; NAKASAKI, A.; BRUNI, A.C.; REIS, M.S.P.; MORAES, R.P. (1995) Influence of the dams located along the Tietê river on the quality of Barra Bonita reservoir, São Paulo - Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE CONSERVATION AND MANAGEMENT OF LAKES KASUMIGAURA, 6, October, 1995. Kasumigaura, Japão.
- FERGUSON, J.E. (1982) Inorganic Chemistry and the Earth. Oxford, Pergamon Press, 400p.
- FILLOS, J. (1977) Effect of sediments on the quality of the overlying water. In: GOLTERMAN, H.L., ed. Interactions between sediments and freshwater. The Hague, Junk Publishers, p.266-271.
- FISZMANN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. (1984) Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, RJ. Environmental Technology Letters, v.5, p.567-575.
- FORMOSO, M.L.L. (1984) Difractometria de raios X. In: GOMES, C.B., coord. Técnicas Analíticas Instrumentais aplicadas à Geologia. São Paulo, Edgard Blucher, p.1-44.
- FORSTNER, U. (1977) Metal concentrations in freshwater sediments - natural background and cultural effects. In: GOLTERMAN, H.L., ed. Interactions between sediments and freshwater. The Hague, Junk Publishers, p.94-103.
- FOX, L.E. (1988) The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.52, p.771-777.
- FOX, L.E. (1993) The chemistry of aquatic phosphate: inorganic processes in rivers. Hydrobiologia, v.253, p.1-16.
- FRINK, C.R. (1969) Chemical and mineralogical characteristics of eutrophic lake sediments. Soil Science Society American Proceedings, v.33, p.369-372.
- GOLTERMAN, H.L. (1988) The calcium and iron bound phosphate phase diagram. Hydrobiologia, v.159, p.149-151.
- HATAMURA, E.; EYSINK, G.G.J.; MORAES, R.P.; NAKASAKI, A.; ALVES, J.W.S.; LORENZETTI, M.L.; BURATINI, S.U.; HACHICH, E.M.; SATO, M.I.Z.; MAGU, E.F.; BRUNI, A.C.; PERIS, M.S. (1995) Exportação de poluentes do rio Tietê através da espuma. São Paulo, CETESB, 21p.

HIJLTJES, A.H. & LIJKLEMA, L. (1980) Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. Journal of Environmental Quality, v.9, n.3, p.405-407.

HWANG, C.P.; LACKIE, T.H.; HUANG, P.M. (1976) Adsorption of inorganic phosphorus by lake sediments. Journal of Water Pollution Control Federation, v.48, n.12, p.2754-2760.

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (1981) Texto explicativo sobre o mapa geomorfológico do estado de São Paulo. São Paulo, 2v. (Escala 1:100.000).

KEULDER, P.C. (1982) Particle size distribution and chemical parameters of the sediments of a shallow turbid impoundment. Hydrobiologia, v.91, p.341-353.

KLAPWIJK, S.P.; KROON, M.W.; MEIJER, M.L. (1982) Available phosphorus in lake sediments in The Netherlands. Hydrobiologia, v.92, p.491-500.

KURMIES, B. (1972) Zur Fraktionierung der Bodenphosphate. Die Phosphorsäure, v.29, p.118-151.

LEE, G.F. (1977) Significance of oxic vs anoxic conditions for lake Mendota sediment phosphorus release. In: GOLTERMAN, H.L., ed. Interactions between sediments and freshwater. The Hague, Junk Publishers, p.294 - 306.

LEE, G.F.; RAST, W.; JONES, R.A. (1978) Eutrophication of water bodies: insights for an age-old problem. Environmental Science & Technology, v.12, n.8, p.900 - 908.

LEGG, J.O. & BLACK, C.A. (1955) Determination of organic phosphorus in soils: II ignition method. Soil Science Society Proceedings, v.19, p.139-143.

LIJKLEMA, L. (1977) The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments. In: GOLTERMAN, H.L., ed. Interactions between sediments and freshwater. The Hague, Junk Publishers, p.313 - 317.

LIMA, N.R.W. (1990) Análises dos níveis de metais pesados no sistema hídrico da estação ecológica do Jataí, SP. Acta Limnológica Brasiliensis, v.3, p.1001-1021.

LOPEZ, P. (1991) Sedimentary phosphorus dynamics in epicontinental systems: a literature review. Oecologia Aquatica, v.10, p.113-125.

LOPEZ, P. & MORGUI, J.A. (1993) Factors influencing fractional phosphorus composition in sediments of Spanish reservoirs. Hydrobiologia, v.253, p.73-82.

MAINE, M.A.; HAMMERLY, J.A.; LEGUIZAMON, M.S.; PIZARRO, M.J. (1992) Influence of the pH and redox potential on phosphate activity in the Parana Medio system. Hydrobiologia, v.228, p.83-90.

McCALLISTER, P.L. & LOGAN, T.J. (1978) Phosphate adsorption-desorption characteristics of soils and bottom sediments in the Maumee River basin of Ohio. Journal of Environmental Quality, v.7, p.87-92.

- MORTIMER, C.H. (1941) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes I. Journal of Ecology, v.29, p.280-329.
- MORTIMER, C.H. (1942) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes II. Journal of Ecology, v.30, p.147-201.
- MURPHY, I. & RILEY, S.P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, v.27, p.31-36.
- NETTO, J.M.A. (1988) Novos conceitos sobre a eutrofização. Revista DAE-SABESP, v.58, n. 151, p.22-28.
- NORVELL, W.A. (1974) Insolubilization of inorganic phosphate by anoxic lake sediments. Soil Science Society American Proceedings, v.38, p.441-445.
- NRIAGU, J.O. & DELL, C.I. (1974) Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. American Mineralogist, v.59, p.934-946.
- OLUYEDUN, O.A.; AJAYI, S.O.; Van LOON, G.W. (1991) Methods for fractionation of organic phosphorus in sediments. The Science of the Total Environment, v.106, n.3, p.243-252.
- OSTROFSKY, M.L. (1987) Phosphorus species in the surficial sediments of lakes of Eastern North America. Canadian Journal Fisheries and Aquatic Science, v.44, p.960-966.
- OUDE, N.T. (1988) Anthropogenic sources of phosphorus: detergents. In: REGIONAL WORKSHOP (SCOPE-UNEP) ON PHOSPHORUS CYCLES IN TERRESTRIAL AND AQUATIC ECOSYSTEMS, 1, Czerniejewo, May 1-6, 1988, Proceedings, p.214-220.
- PADILHA, A.F. & AMBROZIO FILHO, F. (1985) Técnicas de análise microestrutural. São Paulo, Hemus ed., 190p.
- PETERSEN, G.W. & COREY, R.B. (1966) A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. Soil Science Society American Proceedings, v.30, p.563-565.
- PETTERSON, K.; BOSTRÖM, B.; JACOBSEN, O.S. (1988) Phosphorus in sediments: speciation and analysis. Hydrobiologia, v.170, p.91-101.
- PIPER, D.Z. (1971) The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.35, p.531-550.
- PIZARRO, M.J.; HAMMERLY, J.; MAINE, M.A.; SUÑE, N. (1992) Phosphate adsorption on bottom sediments of the Rio de la Plata. Hydrobiologia, v.228, p.43-54.
- PROVINI, A. & PREMAZZI, G. (1985) The role of internal loadings. INTERNATIONAL CONGRESS ON LAKE POLLUTION AND RECOVERY - EWPCA, Rome, April 1985. Proceedings, p.71-82.

PSENNER, R.; BOSTROM, B.; DINKA, M.; PETTERSSON, K.; PUCSKO, R.; SAGER, M. (1988) Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. Archiv fur Hydrobiologie Ergebnisse Limnologie, v.30, p.98-112.

ROBARDS, K.; MACKELVIE, I.D.; BENSON, R.L.; WORSFOLD, P.J.; BLUNDELL, N.J.; CASEY, H. (1994) Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. Analytica Chimica Acta, v.287, p.147-190.

RYDING, S.O. & FORSBERG, C. (1977) Sediments as a nutrient source in shallow polluted lakes. In: GOLTERMAN, H.L., ed. Interactions between sediments and freshwater. The Hague, Junk Publishers, p.227-234.

SALOMONS, W. & GERRITSE, R.G. (1981) Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from western Europe. The Science of the total Environment, v.17, p.37-49.

SANTOS, J.L.; DERÍSIO, J.C.; AGUDO, E.G. (1985) Problemática de espumas e odores em Pirapora do Bom Jesus. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13, Maceió - Alagoas, n.91, 16p.

SHAFFER, A. (1985) Fundamentos de Ecologia e Biogeografia das Águas Continentais. Porto Alegre, Ed. da Universidade, 532p.

SILVA, C. A. R. (1992) Formas e ciclagem do fósforo no ecossistema manguezal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ. São Carlos, 99p. (Tese - Doutorado) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

SOBRINHO, P.A.; TIRLONE, C.E.; GASI, T.M.T. (1985) Estudos sobre oxidação de sulfetos em reservatórios. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13, Maceió - Alagoas, n. 72, 17p.

SOMMERS, L.E.; HARRIS, R.F.; WILLIAMS, J.D.H.; ARMSTRONG, D.E.; SYERS, J.K. (1972) Fractionation of organic phosphorus in lake sediments. Soil Science Society American Proceedings, v.36, p.51- 54.

SONZOGNI, W.C.; CHAPRA, S.C.; ARMSTRONG, D.E.; LOGAN, T.J. (1982) Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. Journal of Environmental Quality, v.11, n.4, p.555 - 563.

STONE, M. & MUDROCH, A. (1989) The effect of particle size, chemistry and mineralogy of river sediments on phosphate adsorption. Environmental Technology Letters, v.10, p.501-510.

STUMM & MORGAN (1970) Aquatic Chemistry. New York, Wiley-Interscience, 583p.

STUMM & MORGAN (1981) Aquatic Chemistry - an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2^a ed., New York, Jon Wiley and Sons, 386p.

SUBRAMANIAN, V. & VAITHIYANATHAN, P. (1988) Physical transport of phosphorus in rivers. In: REGIONAL WORKSHOP (SCOPE-UNEP) ON PHOSPHORUS CYCLES

IN TERRESTRIAL AND AQUATIC ECOSYSTEMS, 1, Czerniejewo, May 1-6, 1988, Proceedings, p.283 - 295.

SVENDSEN, L.M.; REBSDORF, A.; NORBERG, P. (1993) Comparison of methods for analysis of organic and inorganic phosphorus in river sediment. Water Research, v.27, n.1, p.77 - 83.

SYERS, J.K.; HARRIS, R.F.; ARMSTRONG, D.E. (1973) Phosphate chemistry in lake sediments. Journal of Environmental Quality, v.2, n.1, p.1-14.

THOMAS, R.L. (1969) A note on the relationship of grain size, clay content, quartz and organic carbon in some Lake Erie and Ontario sediments. Journal of Sedimentology and Petrology, v.39, p.803-809.

THOMPSON, M. & WALSH, J.N. (1989) Inductively Coupled Plasma Spectrometry. 2nd ed., Great Britain, Blackie & Son Ltd, 316p.

TIREN, T. & PETTERSSON, K. (1985) The influence of nitrate on the phosphorus flux to and from oxygen depleted lake sediments. Hydrobiologia, v.120, p.207 - 223.

Van ECK, G.T.M. (1982) Forms of phosphorus in particulate matter from the Holland Diep/ Haringvliet, The Netherlands. Hydrobiologia, v.92, p.665- 681.

VOLLENWEIDER, R.A. (1985) Phosphorus, the key element in eutrophication control. In: INTERNATIONAL CONFERENCE MANAGEMENT STRATEGIES FOR PHOSPHORUS IN THE ENVIRONMENT (LESTER, J.N. and KIRK, P.W., eds.), Lisboa, July 1-4, 1985, Proceedings, p.1-10.

WILLIAMS, J.D.H.; SYERS, J.K.; WALKER, T.W. (1967) Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's Procedure. Soil Science Society American Proceedings, v.31, p.736-739.

WILLIAMS, J.D.H.; SYERS, J.K.; ARMSTRONG, D.E.; HARRIS, R.F. (1971a) Characterization of inorganic phosphate in non-calcareous lake sediments. Soil Science Society American Proceedings, v.35, p.556-561.

WILLIAMS, J.D.H.; SYERS, J.K.; HARRIS, R.F.; ARMSTRONG, D.E. (1971b) Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. Soil Science Society American Proceedings, v.35, p.250-255.

WILLIAMS, J.D.H.; JAQUET, J.M.; THOMAS, R.L. (1976) Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. Journal of Fishery Research Board Canadian, v.33, p.413-429.

WILLIAMS, J.D.H.; SHEAR, H.; THOMAS, R.L. (1980) Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes. Limnology and Oceanography, v.25, n.1, p.1-11.

WILTSHIRE, K. (1988) The fractionation of phosphorus in sediments of the river Elbe under anaerobic conditions. Forschungszentrum Geesthacht GmbH, BRD. - Bericht GKSS, 88/E50, 33p.

WINFIELD, A. (1995) Environmental Chemistry. Cambridge, Cambridge University Press, 76p.

YOUNG, T.C. & De PINTO, J.V. (1982) Algal availability of particulate phosphorus from diffuse and point sources in the lower Great Lakes basin. Hydrobiologia, v.92, p.111-119.