

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

Influência da adição de nitrato de cálcio e de *Phoslock*TM no abatimento dos fluxos de nutrientes e metais na interface sedimento-coluna de água em um sistema lacustre eutrofizado

Aline Fernandes de Oliveira*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O48ia

Oliveira, Aline Fernandes de.

Influência da adição de nitrato de cálcio e de *Phoslock*TM no abatimento dos fluxos de nutrientes e metais na interface sedimento-coluna de água em um sistema lacustre eutrofizado / Aline Fernandes de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

61 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Química analítica. 2. Remediação *in situ*. 3. Eutrofização. 4. Mesocosmos. 5. Sedimentos. I. Título.

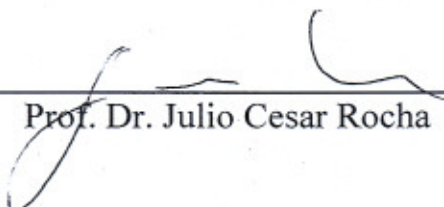
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Aline Fernandes de Oliveira**, realizada em 16 de fevereiro de 2012:*



Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto



Prof. Dr. Julio Cesar Rocha



Prof. Dr. José Roberto Guimarães

*Aos meus pais, Manoel e Eunice,
pelo amor incondicional ...*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio A. Mozeto pela oportunidade concedida, confiança, orientação e pelo conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. Pedro S. Fadini pelas sugestões e discussões que contribuíram positivamente para o projeto.

À PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S/A) pelo apoio financeiro e realização do Projeto Ibirité-Fase II, no qual este trabalho de mestrado está inserido.

Ao Dr. Bias Marçal de Faria (CENPES-PETROBRAS) por acreditar, incentivar e viabilizar a realização da Fase II do Projeto Ibirité através de financiamento da Petrobras.

Ao Dr. Marcos R. L. Nascimento (CNEN-LAPOC) pela realização das determinações de metais, semi-metais e não-metais nas diferentes amostras, e avaliação da qualidade analítica e discussão dos resultados.

À *Biól.* Claudia Zanetti (REGAP-PETROBRAS) e Bias M. de Faria (CENPES-PETROBRAS) por viabilizar e disponibilizar o material necessário para as coletas.

À todos do LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho, mesmo aqueles que não estão mais por lá.

Ao Prof. Dr. Edenir pela assistência com o *software* utilizado e no tratamento quimiométrico dos dados enviado ao ENQA-2011.

À Ana Paula E. Sueitt, primeiramente pela confiança e amizade, além da ajuda planejando o experimento, ao longo do projeto; coletando, viajando e compartilhando os momentos de alegria e dificuldades.

À Thaís M. Yamada pela amizade e por compartilhar seu conhecimento e dar valiosas sugestões nesse trabalho.

À Cassia Morais pelos ensinamentos no laboratório e divertidas conversas.

Ao Dr. Ronaldo J. Torres por dedicar seu tempo nas edições das figuras aqui apresentadas.

Ao técnico de campo Luiz A. Joaquim pelos ensinamentos, realização de todas as coletas na represa e pela atuação como motorista do grupo.

Ao Sr. Rogério Zoltoni pelo carinho, disposição e imensa ajuda nas coletas na represa e atuação como competente piloto da embarcação usada.

À gerente do CEPE (*Clube de Empregados da Petrobras*), Sra. Silvany e família, e demais funcionários por serem tão gentis e solícitos durante todas as coletas.

À todos participantes da Fase II do Projeto Ibirité pelas importantes contribuições e discussões ocorridas durante as oficinas do projeto com os grupos dos professores Dr. Francisco A. R. Barbosa (UFMG), Dr. Marcos Callisto (UFMG), Dra. Sandra Azevedo (UFRJ), Dra. Paulina Barbosa (UFMG), Dra. Arnola C. Rietzler (UFMG) e Dr. Bias M. de Faria (CENPES-PETROBRAS) e sua grande equipe.

À *Phoslock Water Solution Ltda* (Sidney, Austrália) e Tiago F. Ferreira, representante da empresa no Brasil, pela doação do material (*Phoslock™*) utilizado no presente estudo.

Aos membros da banca por aceitarem o convite e por terem avaliado esta dissertação.

Aos meus familiares pelo carinho e apoio constante, em especial aos meus pais e minha irmã.

Aos meus amigos que me proporcionaram momentos maravilhosos ao longo desses dois anos, em especial à Claudinha, Luana, Ana Beatriz e Silmara.

Às secretárias da seção de pós-graduação do DQ-UFSCar/São Carlos, Ariane, Cristina e Luciani, por serem sempre prestativas.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

LISTA DE ABREVIATURAS

CEMA	Coordenação Especial para o Meio Ambiente
CENPES- PETROBRAS	Centro de Pesquisas da Petrobras
CEPE	Clube dos Empregados da Petrobras
CSIRO	<i>'Commonwealth Scientific & Industrial Research Organization'</i>
E_H	Potencial redox
FIA	Análise por injeção em fluxo
GFAAS	<i>'Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry'</i>
GPS	<i>'Global Position System'</i>
ICP OES	<i>'Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer'</i>
K-B	Kajak-Brinkhurst
K_{ps}	Produto de solubilidade
LAPOC/CNEN	Laboratório de Poços de Caldas da Comissão Nacional de Energia Nuclear
LBGqA/NEDIA	Laboratório de Biogeoquímica Ambiental-Núcleo de Estudos, Diagnósticos e Intervenções Ambientais
LQ	Limite de quantificação
MG	Minas Gerais
N-amoniacal	Nitrogênio amoniacal
$N-NH_4^+$	Íons amônio
$N-NO_3^-$	Íons nitrato
OD	Oxigênio dissolvido
PEAD	Poliétileno de alta densidade
Petrobras	Petróleo Brasileiro S/A
pH	Potencial hidrogeniônico
$P-PO_4^{3-}$	Íons ortofosfato (dentre outros)
PSR	Fósforo solúvel reativo ou ortofosfato
PTFE	Politetrafluoretileno
REGAP- PETROBRAS	Refinaria Gabriel Passos da Petrobras
rpm	Rotações por minutos
STD	Sólidos totais dissolvidos
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UGR	Unidade de Gestão de Resíduos
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1- Tabela de reações e suas energias livres.	5
TABELA 6.1- Cronograma de coleta de amostras.	21
TABELA 7.1- Valores dos fluxos de $N-NH_4^+$ para o controle e tratamento com adição de Phoslock TM e nitrato de cálcio.	44
TABELA 7.2- Valores dos fluxos de $N-NO_3^-$ para o controle e tratamento com adição de Phoslock TM e nitrato de cálcio.	45
TABELA 7.3- Valores dos fluxos de $P-PO_4^{3-}$ para o controle e tratamento com adição de Phoslock TM e nitrato de cálcio.	46
TABELA 7.4- Valores dos fluxos de Fe para o controle e tratamento com adição de Phoslock TM e nitrato de cálcio.	48
TABELA 7.5- Valores dos fluxos de Mn para o controle e tratamento com adição de Phoslock TM e nitrato de cálcio.	49
TABELA 7.6- Valores dos fluxos de metais e nutrientes para o grupo controle e diferentes tratamentos e suas respectivas porcentagens de abatimento de fluxo. ...	50

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1- Mapa hidrográfico da represa Ibirité e seus tributários que dentre outros estão os córregos Pintados e Ibirité que contribuem com a maior parcela de carga hidráulica da represa.	4
FIGURA 4.1- Mecanismo de impedimento do fluxo de P presente no sedimento pela fronteira redox.	7
FIGURA 4.2- Representação de um corpo aquático tratado e não tratado com Phoslock TM . Modificado de: http://www.phoslock.com.br/download/Gerenciamento_.9 Restauracao_Ambiental_de_Lagos_e_Rios.pdf	9
FIGURA 5.1- Esquema de interpretação de uma curva de concentração em função da profundidade.	11
FIGURA 6.1- (A) Tubo coletor KB com sedimento e (B) sedimento sendo fatiado em atmosfera de nitrogênio gasoso.	13
FIGURA 6.2- Gráfico dos pontos de amostragem (P1 a P12) em função da concentração de ortofosfato ($\mu g L^{-1}$).	16
Na FIGURA 6.2 estão indicados os diferentes pontos de coleta em função das coordenadas demarcadas com diferentes intensidades de cor que indicam os intervalos de concentração de ortofosfato em $\mu g L^{-1}$	16

- FIGURA 6.3- Esquema representativo da visão seccional de um mesocosmo instalado. Na parte superior está o flutuador que suspende o plástico, e na parte inferior, enterrado no sedimento, está o aro de ferro.17
- FIGURA 6.4- (A) Mesocosmo, (B) mesocosmo sendo colocado na água e (C) todos os mesocosmos instalados.18
- FIGURA 6.5- (A e B) *Phoslock*TM, (C) suspensão de *Phoslock*TM e (D) dispersão da suspensão.19
- FIGURA 6.6- (A) Solução de nitrato de cálcio na pisseta, (B) ponteira de aplicação, (C) aparato de aplicação e (D) aplicação do nitrato de cálcio no sedimento.....20
- FIGURA 6.7- Diagrama de distribuição das espécies de amônia em função do pH. 23
- FIGURA 7.1- pH em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.
26
- FIGURA 7.2- Concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.27
- FIGURA 7.3- Condutividade elétrica em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.30
- FIGURA 7.4- Turbidez em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.31
- FIGURA 7.5- Temperatura em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.33
- FIGURA 7.6- E_H em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.
34
- FIGURA 7.7- Concentração de sólidos totais dissolvidos em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.35
- FIGURA 7.8- E_H das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.42
- FIGURA 7.9- Concentração de N-amoniaco das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.43

- FIGURA 7.10- Concentração de N-nitrato das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.....44
- FIGURA 7.11- Concentração de P-ortofosfato das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.46
- FIGURA 7.12- Concentração em ferro das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.....47
- FIGURA 7.13- Concentração de manganês das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.....48
- FIGURA 7.14- (A) Experimento com mesocosmos e macrófitas ao fundo e (B) as macrófitas arrastadas pelo vento ao redor do experimento.51
- FIGURA 8.1- Equipamento para aplicação direta de nitrato de cálcio nos sedimentos. (Fonte: <http://www.oceta.on.ca/profiles/limnofix/list.html>)53
- FIGURA 8.2- Aplicação de *Phoslock*TM (Fonte: www.phoslock.com.au)54

Resumo

Este projeto avaliou a capacidade de abatimento dos fluxos de metais e nutrientes na interface sedimento-coluna de água da represa de Ibirité (MG), comparando-se duas diferentes tecnologias de remediação de sistemas lacustres, a adição de *Phoslock*TM e de nitrato de cálcio. Os experimentos foram realizados *in situ*, com montagem de mesocosmos na citada represa. Os resultados referentes ao tratamento com injeção de nitrato de cálcio mostraram, em função da oxidação dos sedimentos promovida por esta tecnologia, um abatimento dos fluxos de nutrientes (P-ortofosfato, N-amoniaco, N-nitrato) iguais ou superiores a 90%, enquanto que para os metais Fe e Mn, as porcentagens de abatimento de fluxo alcançaram 48 e 69%, respectivamente. Para o tratamento dos sedimentos com a adição de *Phoslock*TM, devido ao aumento da capacidade de adsorção dos sedimentos promovida pelo excesso de material adsorvente depositado na superfície dos mesmos, as porcentagens de redução dos fluxos sedimento-água foram superiores a 90% para o P-ortofosfato e N-amoniaco, 78% para o N-nitrato, e para os metais (Fe e Mn), 47 e 50%, respectivamente.

Palavras-chave: remediação, experimentos *in situ*, eutrofização, mesocosmos, testemunhos.

Abstract

This research project evaluated the changes in the fluxes of nutrients and metals at the sediment-water interface as a result of sediment treatment by the additions of *Phoslock*TM and calcium nitrate solution. The experiments were executed *in situ* using mesocosms that were assembled in the Ibirité Reservoir (MG). The calcium nitrate addition experiments showed nutrients flux abatement for P-orthophosphate, ammoniacal-N and nitrate-N that were $\geq 90\%$ whilst for the metals Fe and Mn the percentages reached 48 and 69%, respectively, as a result of sediment oxidation promoted by the intensification of denitrification rates. For the *Phoslock*TM addition the percentages of reduction in the fluxes across sediment-water interface was over 90% for P-orthophosphate and ammoniacal-N, 78% for nitrate-N and for the metals, Fe and Mn, 47 and 50%, respectively, as a result of the increased adsorption capacity of sediments due an excess of adsorbent material left on sediment surface.

Keywords: remediation, *in situ* experiments, eutrophication, mesocosms, sediment cores.

SUMÁRIO

1-	Introdução.....	1
2-	Objetivo.....	3
3-	Área de estudo.....	3
4-	Tecnologias de remediação	5
4.1.	Tratamento com nitrato de cálcio	5
4.1.1.	Processo de desnitrificação	5
4.1.2.	Estudos de caso.....	6
4.1.3.	Controle da liberação de ortofosfato	6
4.2.	Tratamento com <i>Phoslock</i> TM	8
5-	1ª. lei de Fick.....	10
6-	Material e métodos.....	12
6.1.	Coletas.....	12
6.1.1.	Água de coluna	12
6.2.	Sedimento superficial.....	12
6.2.1.	Testemunhos	12
6.2.2.	Armazenamento e transporte das amostras	13
6.3.	Processamento das amostras.....	14
6.3.1.	Filtração	14
6.3.2.	Extração de água intersticial	14
6.3.3.	Água de coluna	14
6.3.4.	Sedimento superficial.....	14
6.3.5.	Testemunhos	15
6.4.	Pré-coleta.....	15
6.5.	Mesocosmos	16
6.6.	Instalação dos mesocosmos	17
6.7.	Aplicação dos tratamentos	18
6.7.1.	Aplicação de <i>Phoslock</i> TM	19
6.7.2.	Aplicação de nitrato de cálcio.....	19
6.8.	Cronograma de coletas	21
6.9.	Análises químicas	21
6.9.1.	Parâmetros físico-químicos.....	21
6.9.2.	Determinação de ortofosfato	22
6.9.3.	Determinação da série nitrogenada (N-amoniacal e N-nitrato)	22
6.9.4.	Determinação de metais, semi-metais e não-metais dissolvidos (Al, Fe, Mn, Pb, Ni, Cu e Zn e La).....	24
6.10.	Resíduos	25

7-	Resultados e discussão	25
7.1.	Água de coluna	25
7.1.1.	Parâmetros físico-químicos.....	25
7.1.2.	Série nitrogenada.....	36
7.1.3.	Ortofosfato	39
7.2.	Água intersticial.....	41
7.2.1.	E_H	41
7.2.2.	Série nitrogenada.....	43
7.2.3.	Ortofosfato	45
7.2.4.	Metais, semi-metais e não-metais dissolvidos (Al, Fe, Mn, Pb, Ni, Cu e Zn e La).....	47
7.3.	Cálculo dos fluxos	49
8-	Estimativas de custos da remediação em escala real.....	51
9-	Conclusões	54
	Referências.....	56

1- Introdução

As atividades humanas constituem uma fonte potencial de contaminantes para os ecossistemas aquáticos e terrestres (MOZETO E ZAGATTO, 2006) e têm sido foco de importantes estudos no que se refere ao desequilíbrio ambiental e esgotamento de recursos. Essas atividades próximas às nascentes, rios e lagos, geram resíduos e efluentes que podem alterar a estrutura e o funcionamento desses ecossistemas (REBOUÇAS, 1999; AZEVEDO, 2008). Compostos fosfatados e nitrogenados são os responsáveis pelo processo acelerado de eutrofização artificial, que é mais frequente em lagos e reservatórios urbanos, originado a partir do intenso aporte de efluentes domésticos e efluentes industriais, que podem ser fontes de contaminantes de difícil controle e manejo (MOZETO E ZAGATTO, 2006). A eutrofização artificial produz diversas mudanças na qualidade da água, como redução do oxigênio dissolvido e da biodiversidade aquática, perda das qualidades cênicas, morte extensiva de peixes e aumento da incidência de florações de microalgas, principalmente cianobactérias (HUSZAR *et al.*, 2005).

Lagos e reservatórios eutrofizados apresentam alteração e degradação da qualidade da água, com mudanças na cor, turbidez e composição e, conseqüentemente, tornam-se impróprios para a geração de energia elétrica (em especial em casos de proliferação de macrófitas aquáticas, por exemplo), abastecimento humano e recreação e para diversos fins industriais onde o custo tecnológico para tratamento, é muitas vezes, muito caro e/ou inviável. Devido às conseqüências imediatas causadas pela eutrofização, muitos esforços têm sido despendidos no controle e remediação deste processo (CARPENTER *et al.*, 1998).

Um importante mecanismo que dificulta o tratamento e recuperação de ambientes eutrofizados são as altas cargas internas de fósforo solúvel reativo (PSR) e nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$) presentes nos sedimentos. Assim, mesmo havendo controle ou abatimento das fontes externas (pontuais e difusas), os fluxos de nutrientes e outros contaminantes dos sedimentos para a coluna de água podem manter o ambiente eutrofizado e contaminado por longo tempo. Em virtude disso, as tecnologias de inativação ou remoção de nutrientes e outros contaminantes de lagos e reservatórios têm como foco principal os sedimentos que podem continuar atuando como fonte de nutrientes para a coluna de água, causando a chamada fertilização interna (MARSDEN, 1989; VACCARI, STROM E ALLEMAN, 2006; MOZETO, SILVÉRIO E SOARES, 2001; MOZETO E SOARES, 2006).

Contaminantes são carregados para dentro dos corpos de água, e em uma primeira instância, são adsorvidos ao particulado suspenso, que depois, depositam-se como sedimento, compartimento que funciona como um sumidouro de poluentes, mas que a depender das condições biogeoquímicas da interface sedimento-coluna de água como pH e potencial redox (E_H), fundamentalmente, pode passar a atuar como fonte de nutrientes e contaminantes para coluna de água (RAND, WELLS E MCCARTY, 1995; MOZETO, SILVÉRIO E SOARES, 2001), potencializando assim, a produtividade primária (amônio e ortofosfato) e a biodisponibilização de contaminantes (orgânicos e inorgânicos), respostas biológicas adversas (toxicidade e deformidades em certos organismos), bioacumulação/bioconcentração e até, biomagnificação de determinadas espécies químicas específicas (como o Hg, alguns organoclorados, dioxinas e furanos) (CHAPMAN E ANDERSEN, 2005). Dessa forma, os sedimentos são conhecidos como um compartimento de depósito e fonte de nutrientes e contaminantes decantados (MOZETO E SOARES, 2006), apresentando fundamental importância nos ciclos biogeoquímicos e na base da rede alimentar de vários organismos (PORTELA, AREZON E RAYA, 2006).

Assim, considerando-se a importância dos sedimentos do ponto de vista do manejo e restauração de ambientes aquáticos, esse compartimento não deve ser negligenciado, de modo que qualquer melhoramento na qualidade da água e do manejo da biota de um ecossistema aquático não pode ser alcançado sem o tratamento e recuperação do mesmo. Evidentemente, antes da aplicação de qualquer tecnologia de remediação em um corpo de água, há que se obter um controle ou abatimento das fontes externas (pontuais e difusas) de nutrientes e/ou contaminantes.

Nesse contexto, foram instalados (*in situ*) os mesocosmos para avaliar e comparar duas tecnologias de tratamento de água e sedimento superficial, a adição de nitrato de cálcio e a adição de *Phoslock*TM. A primeira visa à oxidação de uma camada superficial do sedimento, impedindo ou pelo menos dificultando o fluxo de nutrientes e metais do sedimento para a coluna de água e, o segundo, que é uma argila do tipo bentonita modificada com lantânio, remove o ortofosfato disponível na coluna de água e atua como uma barreira físico-química, que mais uma vez impede ou dificulta o fluxo sedimento-coluna de água.

Para verificar a eficiência dos tratamentos avaliou-se o abatimento do fluxo de metais, semi-metais e não-metais dissolvidos (Al, Fe, Mn, Pb, Ni, Cu e Zn e

La) e nutrientes (PSR, N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻) através da 1ª. Lei de Fick, estimados com base no gradiente de concentração dessas espécies químicas nas águas intersticiais e água da interface sedimento-coluna de água.

2- Objetivo

Valendo-se de duas tecnologias de remediação, a adição de solução de nitrato de cálcio e de suspensão de *Phoslock*TM este trabalho teve como objetivo avaliar o efeitos das mesmas sobre os fluxos de nutrientes e metais na interface sedimento-coluna de água da Represa Ibirité (Betim, MG) através da montagem e monitoração de mesocosmos neste corpo de água.

3- Área de estudo

A Represa de Ibirité foi construída em 1968, pela Petrobras (Petróleo Brasileiro S/A), com o objetivo de servir como manancial de captação de água para processos industriais da REGAP (Refinaria Gabriel Passos) (ver FIGURA 3.1). Ela está localizada na região metropolitana de Belo Horizonte, MG, entre os municípios de Ibirité e Sarzedo (19°07'00" – 20°02'30" S; 44°07'30" – 44°05'00" W) em uma área densamente povoada e industrializada.

Esse corpo de água tem aproximadamente 2,7 km² e chega a atingir 17,5 m de profundidade em alguns pontos. O clima é considerado subtropical úmido, com chuvas de verão (de outubro a março/abril) e inverno seco (de abril/maio a setembro). A temperatura média anual é de 20 °C e a vegetação típica da região é o cerrado (CALLISTO *et al.*, 2005).

Atualmente a represa é corpo receptor dos efluentes tratados da refinaria, efluentes não tratados do parque industrial que a circunda e efluente sanitário via Córregos Pintados, além de todo o esgoto urbano não tratado da cidade de Ibirité (em torno de 180.000 habitantes) (MORENO E CALLISTO, 2006; MORAIS *et al.*, 2010) e adjacências via Ribeirão Ibirité como mostrado no mapa da rede hidrográfica apresentado na FIGURA 3.1.

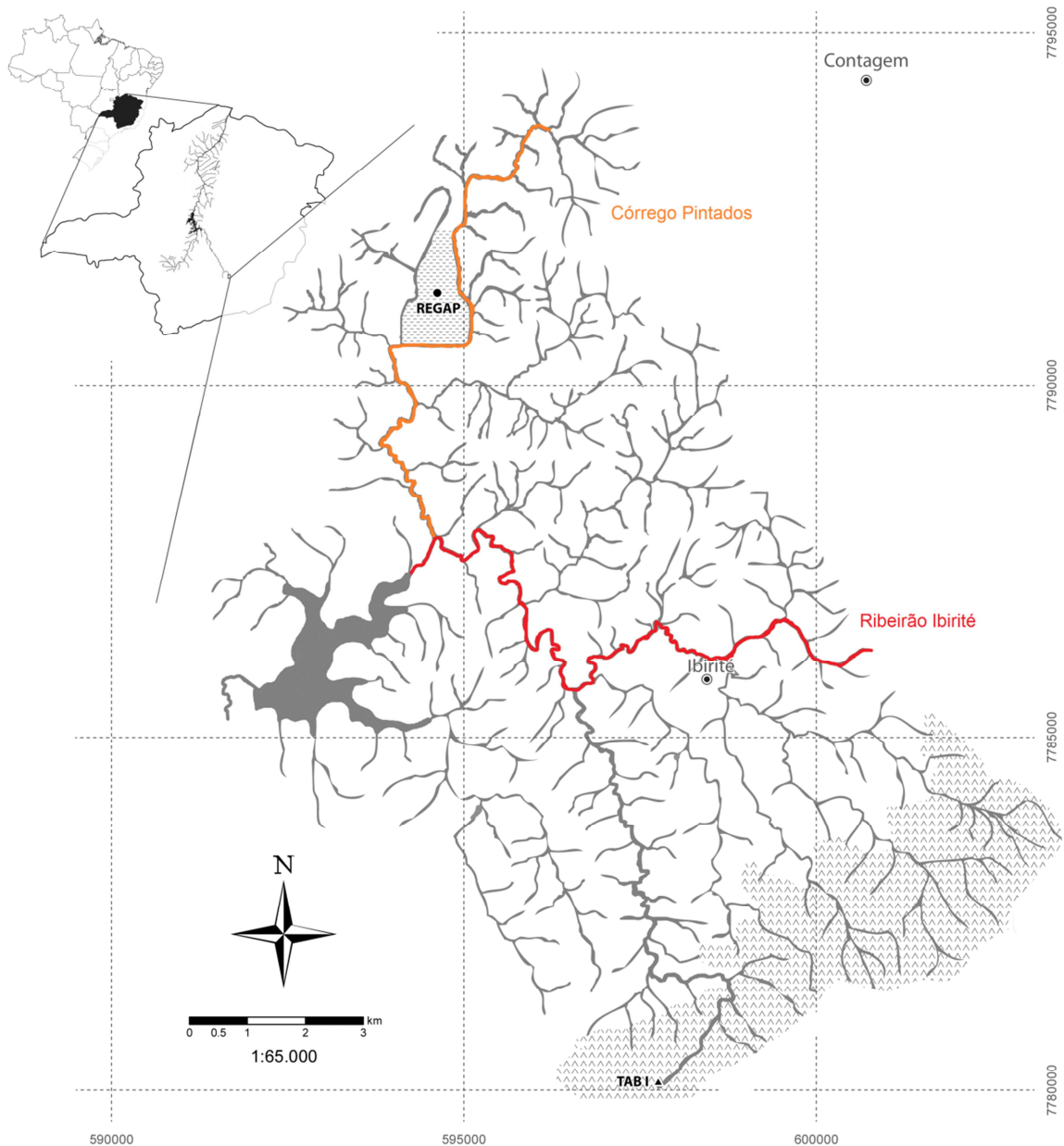


FIGURA 3.1- Mapa hidrográfico da represa Ibirité e seus tributários que dentre outros estão os córregos Pintados e Ibirité que contribuem com a maior parcela de carga hidráulica da represa (modificado de MOZETO, A. A. *et al.*, 2012).

A represa, que já foi um importante polo de lazer para os moradores da região, hoje sofre considerável impacto devido ao aporte de efluentes industriais e esgotos sanitários lançados sem qualquer tipo de tratamento. Como consequência, ela passa por um acelerado processo de eutrofização artificial sendo bastante frequente o florescimento de cianobactérias, o crescimento acelerado de macrófitas aquáticas e a mortalidade de peixes (GARCIA *et al.*, 2009). Além disso, devido à ocupação desordenada de sua bacia de drenagem, a área de entorno da represa apresenta alto índice de ocupação, fortes sinais de assoreamento, presença de lixo nas margens e no leito do reservatório (BARBOSA, 2003). Dessa maneira encontra-se

em um processo de eutrofização avançado já amplamente diagnosticado em estudos prévios coordenados pelo Prof. Dr. Antonio A. Mozeto, do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental-Núcleo de Estudos, Diagnósticos e Intervenções Ambientais (LBGqA/NEDIA) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e pelo Prof. Dr. Francisco Antônio Rodrigues Barbosa, do Laboratório de Limnologia do Departamento de Biologia Geral da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) (BARBOSA, 2003; BARBOSA, 2009; MOZETO, 2003; MOZETO, 2004; MOZETO *et al.*, 2005; MOZETO, SILVÉRIO E SOARES, 2005; MOZETO, 2008; MOZETO, 2009).

Há, portanto, que adotar dois passos para reverter esse quadro de eutrofização avançado: (1) promover, impreterivelmente, o abatimento e/ou controle das fontes externas, através da construção e operação de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) capaz de eliminar boa parte dos nutrientes presentes no efluente e (2) fazer o controle das altas cargas de nutrientes presentes no sedimento e coluna de água através da remediação de ambos os compartimentos. O presente trabalho, estudou comparativamente as tecnologias de remediação da adição de nitrato de cálcio e de *Phoslock*TM como alternativas para serem aplicadas após o abatimento das fontes externas através da ETE.

4- Tecnologias de remediação

4.1. Tratamento com nitrato de cálcio

4.1.1. Processo de desnitrificação

Já é sabido da termodinâmica que quanto menor a energia livre do sistema, mais espontânea é uma reação. Na TABELA 4.1 é mostrada uma relação de reações de oxidação da matéria orgânica com diferentes receptores de elétrons:

TABELA 4.1- Tabela de reações e suas energias livres (CH₂O= matéria orgânica)(STUMM E MORGAN, 1996).

	Reação	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)
Respiração aeróbia:	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 125
Desnitrificação:	$\text{CH}_2\text{O} + 0,8 \text{NO}_3^- + 0,8 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 0,4 \text{N}_2 + 1,4 \text{H}_2\text{O}$	- 119
Redução do Manganês:	$\text{CH}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 85
Redução do Ferro:	$\text{CH}_2\text{O} + 4 \text{FeOOH}(\text{s}) + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Fe}^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	- 27
Redução do Sulfato:	$\text{CH}_2\text{O} + 0,5 \text{SO}_4^{-2} + 0,5 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 0,5 \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 26
Metanogênese:	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow 0,5 \text{CO}_2 + 0,5 \text{CH}_4$	- 23

Analisando os dados da tabela nota-se que a reação mais espontânea é a respiração aeróbia, da oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio, formando gás carbônico e água. No entanto essa não é a situação da represa. O oxigênio é rarefeito e as condições são praticamente anóxicas. Na sequência da tabela, em ordem crescente de energia livre, e em destaque, de acordo com a literatura (STUMM E MORGAN, 1996), a segunda reação favorecida é a desnitrificação. Nessa reação, a matéria orgânica é oxidada pelo nitrato, formando gás carbônico, nitrogênio gasoso e água. As demais reações também ocorrem, numa proporção bem menor, de acordo com a disponibilidade dos receptores de elétrons. Dessa forma, a proposta é fornecer excesso desse receptor de elétrons para forçar a oxidação da matéria orgânica e formar uma fronteira redox ampliada, uma vez que esse processo ocorre naturalmente com uma pequena quantidade de oxigênio dissolvido que está presente na interface sedimento-coluna de água. Essa fronteira redox tem a função de oxidar as espécies e imobilizá-las.

4.1.2. Estudos de caso

A aplicação direta da solução de nitrato de cálcio nos sedimentos é uma tecnologia de remediação que tem sido bastante estudada e já foi empregada em alguns corpos aquáticos.

O primeiro estudo feito sobre o uso de nitrato como receptor de elétrons foi desenvolvido por RiPL, em 1976. Nesse experimento foi aplicado nitrato de cálcio diretamente nos sedimentos de um lago eutrofizado na Suécia. O objetivo era diminuir a disponibilidade de fósforo e controlar a eutrofização. Após 10 anos o lago ainda apresentava condições oxidadas (RIPL, 1976).

E em 1986, Foy aplicou nitrato de cálcio num lago na Irlanda seguindo as orientações de RiPL (FOY, 1986). Os resultados mostraram que a aplicação de $61 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ causou a supressão completa da liberação de P dos sedimentos e, como consequência, a concentração de P na coluna de água diminuiu de 105 para $43,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

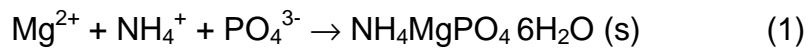
4.1.3. Controle da liberação de ortofosfato

Naturalmente o oxigênio dissolvido chega à interface sedimento-coluna de água em baixas concentrações, e forma uma fina camada oxidada, chamada de 'fronteira redox'. Porém, quando nitrato é aplicado no sedimento, forma-se uma larga

camada superficial oxidada, ampliando essa fronteira redox. No entanto, além da matéria orgânica, as espécies químicas ali presentes serão oxidadas, como ferro (II), manganês (II) e outras.

Os metais encontrados em maiores concentrações na represa, como Fe e Mn, são oxidados e encontram-se na forma de óxi-hidróxidos de ferro e manganês, os quais são responsáveis pela imobilização dos íons ortofosfato. Os ortofosfatos presentes no sedimento reduzido, abaixo da camada oxidada de sedimento, entram em contato com os oxi-hidróxidos de ferro e manganês e são imobilizados (na FIGURA 4.1 é representado esse ciclo). Dessa maneira há o impedimento do fluxo de fósforo (como ortofosfato), e muito importante também, o impedimento de N-amoniacal pela formação de minerais de fosfato como, por exemplo, a estruvita.

A estruvita é uma substância cristalina branca composta por magnésio, amônio e fosfato ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em iguais concentrações molares, e é formada de acordo com a equação (1) geral simplificada:



A precipitação da estruvita é controlada pelo pH, grau de saturação, temperatura e presença de outros íons em solução, como o cálcio, e pode ocorrer quando as concentrações dos íons magnésio, amônio e fosfato excedem o produto de solubilidade (K_{PS}) (DOYLE E PARSONS, 2002).

O nitrato inserido no sistema é consumido na oxidação da matéria orgânica e convertido a nitrogênio gasoso, que é liberado para a atmosfera. É esperada a formação de bolhas desse gás, além das bolhas de gás carbônico.

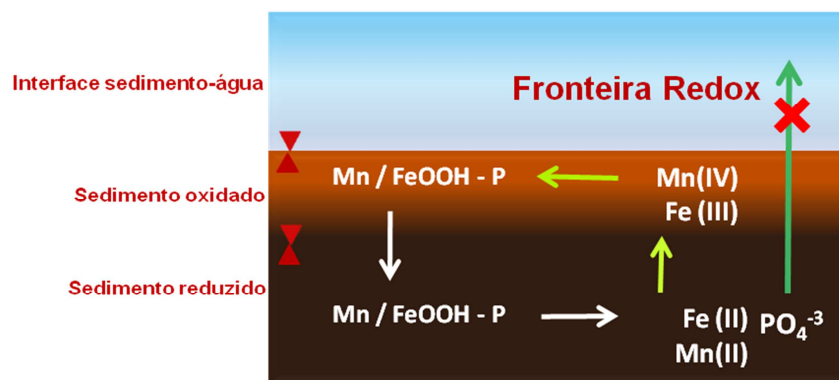


FIGURA 4.1- Mecanismo de impedimento do fluxo de P presente no sedimento pela fronteira redox.

No diagrama é representada a camada oxidada de sedimento superficial que é formada após a adição de nitrato de cálcio composta fundamentalmente de oxi-hidróxidos de ferro e manganês que imobilizam os íons ortofosfato, bem como, os íons em ascensão (difusão ascendente) que encontrarão com essa camada oxidada. Desta forma, este processo promove o abatimento do fluxo de fósforo na interface sedimento-coluna de água.

4.2. Tratamento com *Phoslock*TM

Outra tecnologia de remediação disponível é o *Phoslock*TM, que é uma argila do tipo bentonita (95% (m/m)) modificada ionicamente com lantânio (5% (m/m)) (AFSAR & GROVES, 2009). Esse produto foi desenvolvido pela *Land and Water Division* da *CSIRO* (*Commonwealth Scientific & Industrial Research Organization*), Austrália, e é comercializada pela *Phoslock Water Solutions Ltd*.

No processo de produção do *Phoslock*TM o lantânio é incorporado à bentonita que, assim como outros argilominerais, apresenta alta capacidade de troca catiônica, em um processo de substituição dos cátions, como sódio e cálcio, adsorvidos na superfície do mineral por íons lantânio (POCOCK, 2009). O lantânio que está na superfície da argila reage com os íons ortofosfato em suspensão na coluna de água formando um mineral altamente insolúvel, o “*rhabdophane*” (grafia em inglês), que de acordo com JOHANNESSON E LYONS (1994), tem uma constante do produto de solubilidade (K_{ps}) em solução aquosa da ordem de 10^{-25} , sendo o menos solúvel dentre os fosfatos de terras raras (FIRSCHING, 1992). Segue a equação (2) da reação de formação do mineral “*rhabdophane*”:



Quando a suspensão de *Phoslock*TM é aplicada, remove o ortofosfato em suspensão da coluna, promovendo a floculação do particulado suspenso. Na sequência o produto deposita-se, formando uma fina camada (de até 3 mm) sobre o sedimento atuando como uma barreira físico-química, a qual além de remover o ortofosfato da coluna de água impede a liberação desses íons do sedimento para a coluna de água, pois o excesso de lantânio presente no produto reagirá com esses íons que serão difundidos, atenuando a liberação de P do sedimento (DOUGLAS, ADENEY E ROBB, 1999).

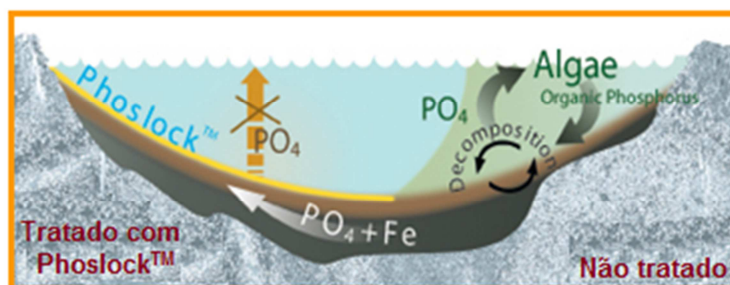


FIGURA 4.2- Representação de um corpo aquático tratado e não tratado com Phoslock™. Modificado de: http://www.phoslock.com.br/download/Gerenciamento_Restauracao_Ambiental_de_Lagos_e_Rios.pdf

Esse excesso de lantânio é garantido com o excesso de produto que é aplicado e segue-se a recomendação do fabricante de 100 *Phoslock*™: 1 fósforo, ou seja, 100 g do produto para 1 g de fósforo, que é a soma do fósforo solúvel reativo (PSR ou íons ortofosfato da coluna de água, ortofosfato do sedimento superficial (5 cm) e fósforo biodisponível do sedimento superficial (5 cm)). Isso implica no controle da atividade primária, pois a carga interna de fósforo é controlada.

O *Phoslock*™ é efetivo na remoção de ortofosfato mesmo sob condições anóxicas e em um amplo intervalo de pH (4-11), apresentando assim vantagem sobre os outros tipos de tratamento, como por exemplo o sulfato de alumínio.

Embora esteja fortemente ligado à bentonita, o lantânio pode se desprender da argila dependendo das condições físico-químicas da água. Se o corpo aquático a ser tratado tiver alta alcalinidade é necessário recalcular a quantidade do produto a ser aplicado, pois os íons ortofosfato competirão com os íons carbonatos. E no caso de águas salobras ou salinas, com elevada força iônica, os íons Na^+ e Ca^{2+} , presentes em grandes quantidades, podem substituir os íons La^{3+} (AFSAR E GROVES, 2009), tornando-os livres na coluna de água. Para esses casos o fabricante recomenda que sejam refeitos os cálculos da quantidade de produto a ser aplicado, minimizando a quantidade de lantânio que ficará livre.

O lantânio livre (íons La^{3+} hidratados) pode ser tóxico para os organismos aquáticos dependendo da concentração e da taxa de aplicação (PETERSON *et al.*, 1974). Muitos testes de toxicidade foram feitos utilizando diversos organismos e os resultados desses ensaios, utilizando *Phoslock*™ e lantânio, demonstraram uma grande variação nas respostas dos organismos testados (AFSAR & GROVES, 2009).

Para avaliar o efeito de toxicidade dos produtos foi realizado um estudo com a *Ceriodaphnia silvestrii* com amostras de águas superficiais e da interface sedimento-coluna de água coletadas antes, durante e depois das adições dos produtos. Outro estudo em paralelo foi realizado com a comunidade bentônica.

Os íons N-NH_4^+ , por outro lado, são adsorvidos pelos sítios ativos da bentonita ou podem reagir com os íons ortofosfato não imobilizados, formando minerais inertes como a estruvita (DOYLE E PARSONS, 2002). Os metais têm forte potencial para serem adsorvidos nos sítios ativos da bentonita.

Como o *Phoslock*TM é uma tecnologia recém lançada não há muitas referências publicadas sobre o produto. Depois de uma aplicação em um lago da Alemanha notou-se que houve a redução do ortofosfato, que se manteve por no mínimo 2 anos após a aplicação (INSTITUT DR NOWAK, 2008).

5- 1ª. lei de Fick

A 1ª lei de Fick é uma lei quantitativa que descreve casos de difusão de matéria ou energia de um meio mais concentrado para um meio menos concentrado a fim de que esses meios atinjam o equilíbrio (ULLMAN E ALLER, 1982). O cálculo unidimensional foi utilizado para calcular os fluxos dos nutrientes e metais na interface sedimento-coluna de água. A equação (3) da primeira lei de Fick:

$$F = - \phi D_s \frac{dC}{dZ} \quad (3)$$

Sendo, F, o fluxo das espécies dissolvidas ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), ϕ , a porosidade do sedimento (%), D_s , a difusividade específica das espécies ($\text{cm}^2 \text{ ano}^{-1}$) e dC/dZ , o gradiente de concentração das espécies na interface sedimento-coluna de água ($\text{mg L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Nesse cálculo não é considerada atração eletrostática entre espécies, a viscosidade, precipitação ou liberação biogênica da espécie em questão, estado estacionário, o fluxo é unidimensional, ou seja, o transporte vertical, e considera-se que dC/dZ seja equivalente a $\Delta C/\Delta Z$, além da bioturbação (BISWAS *et al.*, 2009), sazonalidade (LERAT, LASSERRE E CORRE, 1990; SANTOS-ECHEANDIA *et al.*, 2009) entre muitos outros. Como essa é uma lei bastante conservativa, pode-se dizer que os valores obtidos dos fluxos das diversas espécies para o ponto externo e diferentes tratamentos não são valores exatos, mas são passíveis de comparação e servem como base de comparação para saber se o fluxo aumentou ou diminuiu.

A porosidade assumida foi 0,89 (89%) para todo o sedimento (0-30 cm). De acordo com SMITH e FISHER (1986), esse valor é típico para lagos com alta

produtividade primária. Os coeficientes de difusão (D_s) foram baseados na correlação empírica $D_s = \varphi^n D$ (LERMAN, 1978), na qual n é uma constante ($n=2$) e D é o coeficiente de difusão à diluição infinita ($\text{cm}^2 \text{ano}^{-1}$) (corrigida pela relação Stokes-Einstein) (LI E GREGORY, 1974) à temperatura média *in situ* de 18 °C, determinada por uma sonda na interface sedimento-coluna de água.

Na FIGURA 5.1 está representado um gráfico de concentração de uma dada espécie química em função da profundidade do sedimento. O ponto mais próximo à superfície pertence à coluna de água (interface sedimento-água) e os demais são as águas intersticiais extraídas dos testemunhos. Com essas amostras é feita a determinação da espécie de interesse.

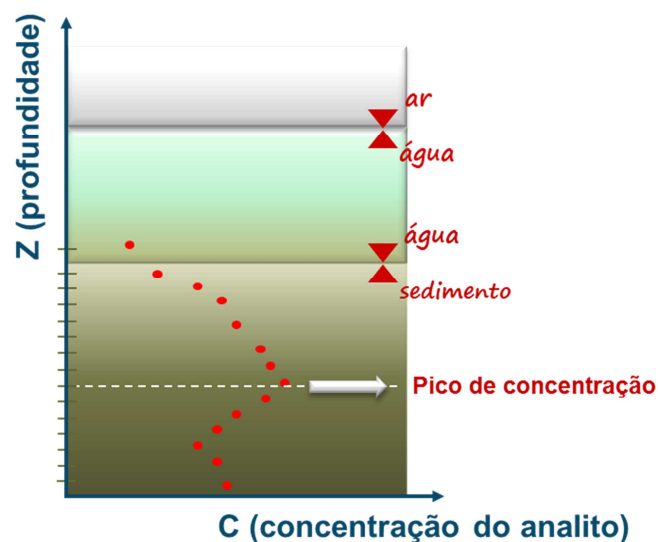


FIGURA 5.1- Esquema de interpretação de uma curva de concentração em função da profundidade.

Para determinar se o fluxo é invasivo ou evasivo é feita a comparação entre a concentração das espécies químicas determinadas na água intersticial com o valor obtido na interface sedimento-coluna de água. Se a concentração for maior na água intersticial, o fluxo é evasivo. Caso contrário, este será invasivo.

Essas curvas foram plotadas para todas as espécies químicas determinadas nas diferentes amostras (controle, tratamento com aplicação de nitrato de cálcio e tratamento com dispersão de *Phoslock*TM).

6- Material e métodos

6.1. Coletas

6.1.1. Água de coluna

As amostras de água de coluna foram coletadas com uma bomba de imersão conectada a uma bateria veicular e a uma mangueira de silicone graduada.

Essas amostras foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade (PEAD) como descrito no item 6.1.4 sendo uma garrafa de 300 mL destinada a cada determinação, ou seja, uma garrafa para determinação de ortofosfato, uma para espécies nitrogenadas (nitrato e amônio) e outra para metais dissolvidos, todas em cada perfil de profundidade (superfície, meio e fundo) em cada mesocosmo e no ponto externo, totalizando 27 pontos de coleta, ou 81 amostras coletadas por período.

6.2. Sedimento superficial

Para a coleta das amostras de sedimentos superficiais na etapa de “pré-coleta” utilizou-se uma draga tipo Birge-Ekman, que é apropriada para coleta de sedimentos não muito consolidados e recomendada para ambientes com pequena correnteza (MUDROCH E MACKNIGHT, 1994). Trata-se de uma draga de aço inox com massa de aproximadamente 3,2 kg e área de amostragem de 15 x 15 cm (área da base) e 20 cm de altura.

6.2.1. Testemunhos

Os testemunhos mantêm as características de sedimentação das espécies nos sedimentos, e, portanto, podem traçar o histórico de contaminação do ambiente através da disposição dessas espécies nesse compartimento.

Nesse presente trabalho foram coletados testemunhos fora dos mesocosmos, no período inicial (t= pré), denominado “controle externo”, e decorridas 336 h após aplicação dos tratamentos dentro dos mesocosmos destinados aos diferentes tipos de tratamento. Coletaram-se testemunhos curtos (de aproximadamente 30 cm) de sedimento com um coletor tubular cilíndrico (com cerca de 7,6 cm de diâmetro interno com 50 cm de comprimento) do tipo Kajak-Brinkhurst (“K-B”) (FIGURA 6.1A) (MUDROCK E MACKNIGHT, 1994).



FIGURA 6.1- (A) Tubo coletor “K-B” com sedimento e (B) sedimento sendo fatiado em atmosfera de nitrogênio gasoso.

Esse tubo é preso a um suporte de ferro bastante pesado, que faz com que o tubo penetre no sedimento e o retire sem revolvê-lo.

Na sequência o testemunho foi fatiado de 5 em 5 cm até a sua base, sob atmosfera de nitrogênio gasoso para evitar a oxidação do sedimento (FIGURA 6.1B). No instante em que eram fatiados foram medidos os potenciais redox (E_H) com um eletrodo de platina da marca *Digimed*, modelo DMR-CP2 previamente calibrado. Essas amostras foram encaminhadas para a determinação das espécies de interesse, e calculados os fluxos de nutrientes e metais da interface sedimento-coluna de água.

6.2.2. Armazenamento e transporte das amostras

Todos os frascos utilizados para coletar as amostras de água de coluna eram de polietileno de alta densidade (PEAD) e foram previamente lavados com solução de HCl (10% (v/v)) e água destilada deionizada para remoção de possíveis interferentes ou contaminantes ali presentes.

As amostras de sedimento superficial da “pré-coleta” foram armazenadas em sacos plásticos duplos, rotulados e após ficarem sob atmosfera de nitrogênio gasoso eram lacrados e transportadas a 4 °C.

As fatias dos testemunhos foram colocadas em frascos plásticos, colocadas sob fluxo de nitrogênio gasoso, lacradas e colocadas em sacos plásticos duplos para evitar umidade, capaz de oxidar as amostras, e transportadas a 4 °C.

No laboratório, as amostras de sedimento foram mantidas a 4 °C, enquanto as amostras de água de coluna foram estocadas a -20 °C.

6.3. Processamento das amostras

6.3.1. Filtração

As amostras de água de coluna e as águas intersticiais extraídas foram filtradas em membrana estéril de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm de 47 mm de diâmetro (*Sartorius Stedim*) que foram previamente lavadas num sistema de filtração a vácuo com 10 mL de solução de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água destilada deionizada e secadas em estufa a 80°C (APHA, 1998).

6.3.2. Extração de água intersticial

A extração de água intersticial dos sedimentos foi feita na centrífuga MLW (tipo K260) (raio = 15 cm) refrigerada a 4 °C, a 3500 rpm por 40 minutos. A aceleração centrípeta (4) é dada pelo produto da velocidade angular ao quadrado pelo raio, que é a distância desse instante até o eixo de rotação ou centro de curvatura, resultando na aceleração média de 20150 m s⁻² ou 2015 g (HALLIDAY, RESNICK, WALKER, 2002; TIPLER, MOSCA, 2006).

$$a_c = \left(\frac{2\pi n}{60}\right)^2 r \quad (4)$$

Em seguida o sobrenadante (água intersticial) foi separado do sedimento por uma seringa plástica lavada com solução de HCl 10% (v/v) e água destilada deionizada e esse foi filtrado a vácuo (SILVÉRIO, NASCIMENTO E MOZETO, 2006).

6.3.3. Água de coluna

As amostras de água de coluna foram filtradas, como descrito no item 6.2.1 para a determinação dos analitos de interesse. As amostras de ortofosfato e série nitrogenada foram congeladas para futuras determinações (descritos nos itens 6.8.1 e 6.8.2) e as amostras para determinação de metais foram preservadas com solução ácida concentrada de HNO₃ (*J.T.Baker*) até pH menor que 2 (APHA, 1998) e enviadas ao Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) para determinação (descrito no item 6.8.3).

6.3.4. Sedimento superficial

Os sedimentos superficiais passaram pelo procedimento de extração (item 6.2.2), o sobrenadante foi filtrado (item 6.2.1) e com a água intersticial foram feitas as determinações de ortofosfato pelo método descrito no item 6.8.1. Esses

dados foram utilizados para o levantamento de dados da pré-coleta, descrita no tópico 6.3.

6.3.5. Testemunhos

As fatias dos testemunhos passaram pelas etapas de extração e posterior filtração, como descritos nos itens 6.2.2 e 6.2.1, respectivamente. Parte do sobrenadante seguiu para a determinação de ortofosfato (item 6.8.1) no mesmo momento, enquanto as amostras da série nitrogenada foram refrigeradas a 4 °C para determinação no dia posterior (item 6.8.2) e as amostras para determinação de metais foram preservadas com HNO₃ concentrado (*J.T.Baker*) até pH<2 (APHA, 1998) e enviadas ao LAPOC/CNEN para determinação (item 6.8.3).

6.4. Pré-coleta

Para definir o local em que seria montado o experimento foi feito um levantamento de dados biogeoquímicos. Para isso coletou-se água de coluna e sedimento em 12 pontos da represa que foram demarcados com GPS da marca *Garmin*, modelo *Etrex*, a fim de mapear a região e adotar um ponto que apresentasse fluxo de ortofosfato representativo do sedimento para a coluna de água (fluxo evasivo ou ascendente), ou seja, um ponto mais impactado no qual se pudesse verificar a eficácia dos tratamentos propostos. Para isso foram feitas coletas das amostras de água de coluna e sedimento e as determinações seguiram os protocolos que estão descritos nos itens 6.2.3 e 6.2.4. Os resultados estão apresentados na TABELA I no Apêndice I.

Como explicado anteriormente, para saber se o fluxo é evasivo ou invasivo basta comparar os valores de concentração da água de coluna com os valores obtidos para o sedimento (água intersticial). Isso ocorre por difusão do meio mais concentrado para o meio menos concentrado a fim de que os meios entrem em equilíbrio. Para melhor visualização dos resultados plotou-se um mapa dos pontos da coleta em função das concentrações de ortofosfato determinadas utilizando o *software Surfer*TM v.7.0 (FIGURA 6.2).

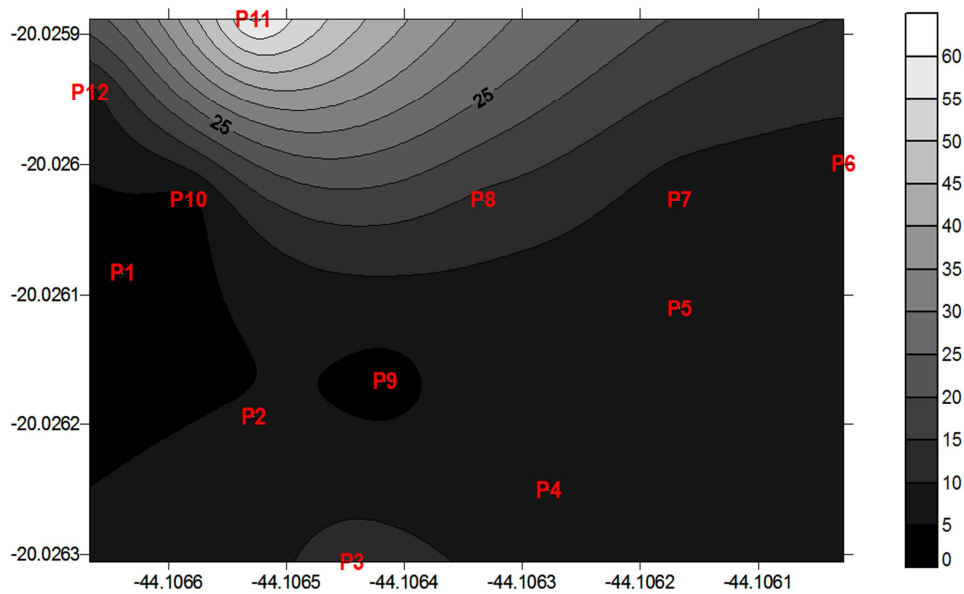


FIGURA 6.2- Gráfico dos pontos de amostragem (P1 a P12) em função da concentração de ortofosfato ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Na FIGURA 6.2 estão indicados os diferentes pontos de coleta em função das coordenadas demarcadas com diferentes intensidades de cor que indicam os intervalos de concentração de ortofosfato em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Nota-se que a região do ponto 11, na parte superior do esquema, apresenta a maior concentração de ortofosfato, que também está indicado na TABELA I do Apêndice I e apresenta o maior fluxo do sedimento para a coluna que água. No entanto, entre a data da coleta preliminar para o levantamento biogeoquímico e a data de instalação da estrutura para a realização do experimento houve um período chuvoso que elevou o nível da represa substancialmente tornando inviável a escolha do ponto P11 que comprometeria a integridade dos experimentos e, sendo assim, adotou-se o segundo ponto que apresentasse o maior fluxo sedimento-coluna de água para a instalação dos *enclosures*, o ponto P3, no qual foram montados os experimentos com mesocosmos.

6.5. Mesocosmos

Para os experimentos *in situ* foram montados três mesocosmos, sendo dois destinados aos diferentes tratamentos, e um para o controle. Os mesocosmos (ou *enclosures*) são como ‘tubos’ de polietileno flexível de 6 m de comprimento, 1 m de diâmetro interno e 2 mm de espessura, que são abertos nas duas extremidades, tanto superior como inferior, e têm a função de isolar a água do seu interior da água

da represa. A FIGURA 6.3 representa um mesocosmo instalado e suas dimensões, largura e altura.

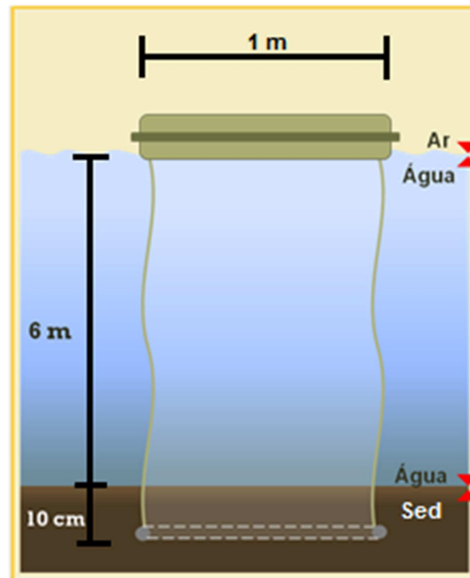


FIGURA 6.3- Esquema representativo da visão seccional de um mesocosmo instalado. Na parte superior está o flutuador que suspende o plástico, e na parte inferior, enterrado em cerca de 10-15 cm no sedimento, está o aro de ferro.

Na parte superior foram colocados flutuadores de polipropileno que eram envolvidos com o plástico dos mesocosmos e foram atados com abraçadeiras metálicas que contornavam o flutuador, prendiam o plástico e eram travadas com parafuso, arruelas e porcas. Esses flutuadores tinham o objetivo de suspender o plástico e mantê-lo esticado até o sedimento. E, na parte inferior, para garantir que os *enclosures* fossem afixados ao sedimento foram colocados aros de ferro de aproximadamente 8 kg cada na sua parte inferior, que foram envolvidos com o plástico e costurados, além de poitas e ganchos de ferro adicionais que tinham o objetivo de distribuir as forças de empuxo e arraste. E dessa forma, os aros ficaram enterrados no sedimento aproximadamente 10 cm, isolando também essa matriz.

O objetivo de instalação desses mesocosmos é isolar a água e o sedimento contido nos mesocosmos da parte externa que a circunda, simulando o abatimento de fontes externas e controlando a carga interna nos mesocosmos com a adição dos dois tipos de tratamento supracitados.

6.6. Instalação dos mesocosmos

No mês de maio de 2010 foram instalados os primeiros mesocosmos (FIGURA 6.4). No processo de instalação contou-se com o auxílio da equipe do

LBGqA, do operador de barcos da REGAP, Sr. Rogério Zoltoni, e da equipe de mergulhadores da empresa Aquatec de Belo Horizonte.



FIGURA 6.4- (A) Mesocosmo, (B) mesocosmo sendo colocado na água e (C) todos os mesocosmos instalados.

Infelizmente, as amostras utilizadas nesses ensaios sofreram forte fertilização por fezes de aves que habitam a região, comprometendo os resultados a partir de 35 dias de tratamento, o que impossibilitou uma análise mais conclusiva sobre os dois tratamentos testados.

Portanto em maio de 2011 foram remontados os mesocosmos seguindo o mesmo procedimento da montagem anterior, mas com o cuidado de proteger o experimento, cercando-o com tela protetora nas laterais e arame na parte superior.

A escolha do local para a instalação dos mesocosmos levou em consideração a profundidade da coluna de água bem como a região tinha sedimento, pois há regiões bastante arenosas na represa e também para que essa fosse representativa a aplicação do nitrato de cálcio e retirada de testemunhos. A posição escolhida foi registrada por um GPS (S 20°01'35,1'-W 44°06'23,2"- Altitude 793 m).

6.7. Aplicação dos tratamentos

Como esse projeto faz parte de um projeto de escopo ainda mais amplo, que envolve diversas universidades e grupos de pesquisa, muitas condições foram previamente otimizadas em laboratório até o início do projeto aqui apresentado. Em YAMADA (2010) estão descritos os experimentos realizados em microcosmos (ou em laboratório) que tinham como objetivo comparar as duas tecnologias de remediação, adição de nitrato de cálcio e adição de *Phoslock*TM.

A duração dos experimentos em mesocosmos e as quantidades de nitrato de cálcio e de *Phoslock*TM a serem adicionadas aos mesocosmos foram otimizadas nos experimentos em microcosmos e representam, portanto, as condições ótimas em função da eficiência de abatimento das liberações de nutrientes dos sedimentos para a coluna de água do ambiente aquático em estudo (MOZETO *et al.*, 2009b; YAMADA *et al.*, 2009; JANKE *et al.*, 2009; JANKE *et al.*, 2011). A aplicação dos produtos *Phoslock*TM e nitrato de cálcio seguem diferentes procedimentos.

6.7.1. Aplicação de *Phoslock*TM

A massa definida de *Phoslock*TM foi armazenada em frascos plásticos em laboratório. A preparação de uma suspensão foi feita com a água dos *enclosures* e a argila sob vigorosa agitação com um bastão plástico. A suspensão foi dispersada sobre a superfície da água de coluna do mesocosmo destinados a esse tipo de tratamento. O procedimento foi fotografado passo a passo e está ilustrado abaixo (FIGURA 6.5).

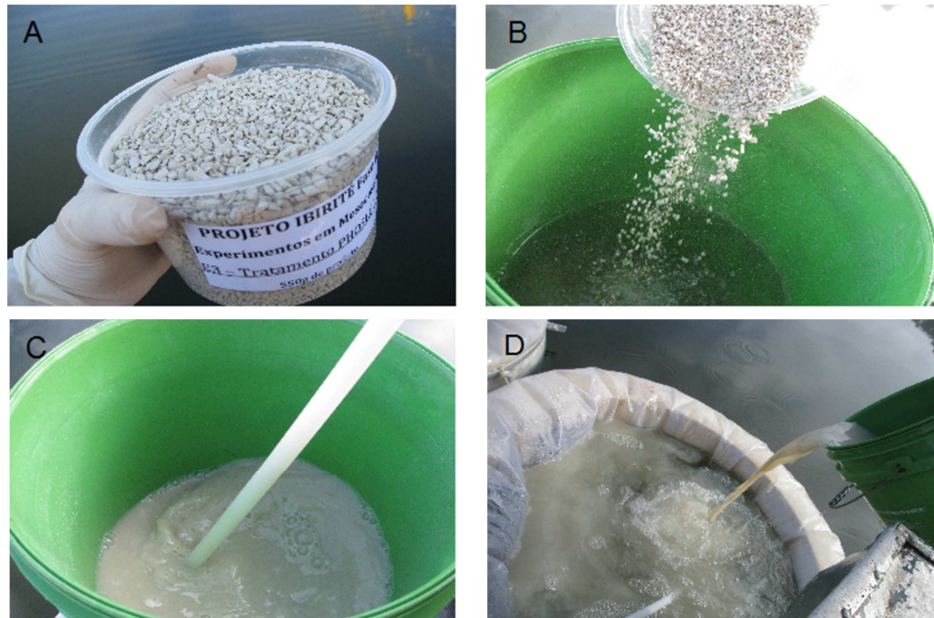


FIGURA 6.5- (A e B) *Phoslock*TM, (C) suspensão de *Phoslock*TM e (D) dispersão da suspensão.

6.7.2. Aplicação de nitrato de cálcio

Com base nos citados experimentos de Ripl e Foy, e experimentos feitos em microcosmos em laboratório (YAMADA, 2010), prevê-se que os experimentos em mesocosmos durariam cerca de 30 dias. A dosagem de solução

de nitrato de cálcio (na forma do sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) adicionada ao mesocosmo destinado a esse tratamento foi de 141 g N m^{-2} , selecionada com base nos trabalhos de RIPL (1976) e FOY (1986). Como os mesocosmos tinham aproximadamente $0,785 \text{ m}^2$, foram adicionados 110 g de nitrogênio por mesocosmo.

Para o tratamento com nitrato de cálcio foi preparada uma solução saturada de nitrato de cálcio tetra-hidratado (*Synth*) ainda em laboratório, utilizando-se banho de ultrassom até completa dissolução do sal e a solução foi armazenada em garrafas de polietileno de alta densidade.

Considerando-se a dificuldade de aplicação da solução a ser feita diretamente no sedimento, criou-se um aparato que garantisse a homogeneidade de aplicação que não fosse abrupto a ponto de revolver muito o sedimento (FIGURA 6.6).



FIGURA 6.6- (A) Solução de nitrato de cálcio na pisseta, (B) ponteira de aplicação, (C) aparato de aplicação e (D) aplicação do nitrato de cálcio no sedimento.

O aplicador tem aproximadamente 6 m de comprimento, o suficiente para alcançar o sedimento. Consiste de um cano pelo qual passa uma mangueira de silicone. Na extremidade inferior há um disco de ferro que evita que o cano force o sistema a penetrar no sedimento mais que o desejado, e a parte que penetra é apenas a ponteira plástica para micropipeta que foi adaptada para o sistema. Na

parte superior, foi conectada uma pisseta à mangueira que, quando pressurizada, empurrava a solução de nitrato de cálcio até o sedimento.

Esse aparato era movimentado para que a solução fosse aplicada homogeneamente por toda superfície dos sedimentos dentro dos mesocosmos.

Após a aplicação dos produtos, foi feito um monitoramento periódico das variáveis físico-químicas e coletas de amostras de água de coluna e testemunhos curtos para determinação dos analitos de interesse.

6.8. Cronograma de coletas

O cronograma de coletas foi baseado nos dados dos experimentos em microcosmos realizados previamente em laboratório e estão detalhados em YAMADA (2010). Na TABELA 6.1 constam as datas das coletas com dia e mês e seus respectivos períodos de coletas em horas (h).

TABELA 6.1- Cronograma de coleta de amostras.

Data	29/Mai	30/Mai	31/Mai	01/Jun	04/Jun	12/Jun
Período	0h e 6h	24h	48h	72h	120h	336h

Aproximadamente dois dias após as instalações dos *enclosures*, para que as condições naturais fossem retomadas, e antes das adições dos tratamentos, foram coletadas amostras de água de coluna (denominadas “pré”, que não constam no calendário) na superfície (aproximadamente na interface ar-coluna de água), meia altura (aproximadamente 3 m de profundidade na coluna de água) e interface sedimento-coluna de água (aproximadamente 5 cm dos sedimentos).

6.9. Análises químicas

6.9.1. Parâmetros físico-químicos

Para todas as amostras foram determinadas as variáveis físico-químicas (pH, E_H , temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), salinidade e sólidos totais dissolvidos (STD)) com utilização de uma sonda multiparamétrica YSI (modelo 6820 V2-2), e turbidez com um turbidímetro portátil, da marca Hach, modelo 2100P, ambos previamente e devidamente calibrados. O mesmo foi feito do lado de fora dos *enclosures*. E para as amostras de sedimento foram determinados os potenciais redox (E_H) com um eletrodo de platina da marca Digimed, modelo DMR-CP2 também calibrado.

6.9.2. Determinação de ortofosfato

A determinação de ortofosfato foi realizada pelo método do ácido ascórbico (APHA, 1998), utilizando espectrofotometria molecular na região do visível, em espectrofotômetro (*Femto*, modelo 600) em cubeta de vidro 10 cm de caminho óptico. O princípio deste procedimento baseia-se na reação do molibdato de amônio e do tartarato de antimônio e potássio com ortofosfato presente na amostra, formando o ácido fosfo-molíbídico que, por sua vez, é reduzido pelo ácido ascórbico originando um complexo azul intenso.

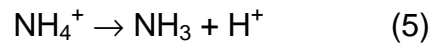
Neste procedimento foram utilizados 42 mL de amostra, aos quais foram adicionados 8 mL de reagente combinado. O reagente combinado é preparado previamente e é uma mistura de 50 mL ácido sulfúrico 5 mol L⁻¹ (*Mallinckdrot*), 5 mL tartarato misto de antimônio e potássio (2,7 g L⁻¹) (*Vetec*), molibdato de amônio (40 g L⁻¹) (*Mallinckrodt*) e ácido ascórbico (17,6 g L⁻¹) (*Mallinckrodt*). A partir do momento que foi adicionado o reagente misto na primeira amostra cronometrou-se o tempo e entre 10 e máximo de 30 minutos fez-se a leitura em um comprimento de onda de 880 nm. A coloração azul é proporcional à concentração de íons ortofosfato presente nas amostras de água e foi expressa em µg P-PO₄⁻³ L⁻¹. A curva padrão foi preparada previamente com fosfato de potássio monobásico (*Merck*). O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de 2,6 µg L⁻¹ e está indicado na TABELA II do Apêndice II.

6.9.3. Determinação da série nitrogenada (N-amoniacal e N-nitrato)

A determinação das concentrações das espécies inorgânicas de nitrogênio, nitrato e amônio, nas amostras de água foi feita pelo método de injeção em fluxo (FIA) utilizando detecção condutimétrica (FARIA E PASQUINI, 1991).

O processo baseia-se na difusão gasosa da amônia através de uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de um meio básico (NaOH 0,5 mol L⁻¹) (*Mallinckrodt*), com pH em torno de 13, para um meio aquoso menos concentrado, garantindo o deslocamento da equação (5) para a formação de amônia através do fluxo de água destilada deionizada que está passando do outro lado da membrana até a chegada dessas espécies detector. Essas espécies iônicas fazem a condutância da água, que é continuamente monitorada, oscilar e sua alteração é proporcional à concentração de íons amônia presente na amostra.

O nitrogênio amoniacal dissolvido na água encontra-se sob a forma ionizada, NH_4^+ , e não ionizada, NH_3 , que se relacionam entre si por uma reação ácido-básica (CARMOUZE, 1994):



A razão $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ depende do pH e do valor da constante de equilíbrio (K), sendo esta, função da temperatura e da composição iônica da água. Quando o pH é inferior a 8,5, ou seja, quando o meio passa de alcalino a neutro ou ácido, verifica-se que NH_4^+ predomina, enquanto NH_3 prevalece quando o pH está acima de 10, ou seja, quando o meio é alcalino. Por essa razão, quanto mais elevado for o pH, maior será a porcentagem da amônia total presente como NH_3 , forma não ionizada, como mostra o diagrama de distribuição das espécies de amônia em função do pH (FIGURA 6.7).

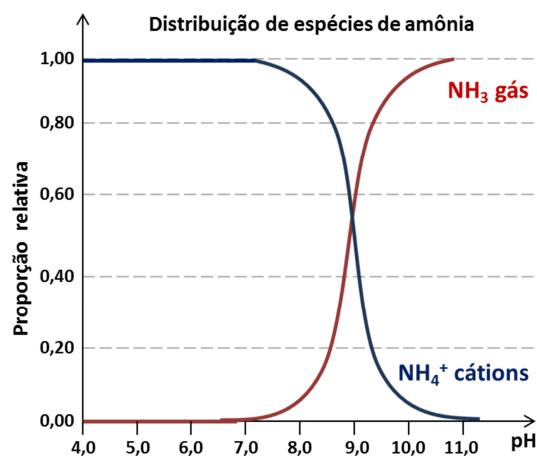


FIGURA 6.7- Diagrama de distribuição das espécies de amônia em função do pH.

Para a determinação de nitrato foi usada uma coluna de teflon de 10 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno que era preenchida com zinco granulado (> 99,99% Aldrich) e ativado com solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L^{-1} (Qhemis), para redução dessas espécies a íons amônio. Essa coluna era colocada no sistema em fluxo antes da passagem da amostra pela membrana.

Para a determinação de nitrito adotou-se o mesmo procedimento da coluna de Zn, com a diferença da adição de 300 ml do ácido sulfanílico diretamente em 30 ml de amostra. O ácido sulfanílico foi sintetizado pela mistura de 30 ml de ácido acético glacial (J. T. Baker) e 1 g sulfalamina (99%) (Mallinckrodt). O ácido

sulfanílico reage com o nitrito presente na amostra formando um sal de diazônio que não é capaz de permear a membrana.

Para esse procedimento utilizou-se uma bomba peristáltica (*Ismatec*, modelo MP13 GJ4) para a propulsão dos fluidos. Para as medidas de condutividade foi utilizado um condutivímetro (*Micronal*, modelo B-330) e para o registro do sinal analítico foi utilizado um registrador (*Branstead Thermolyne*, modelo LR93125).

A concentração de nitrato e amônio presente nas amostras de água foi expressa $\text{mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ e $\text{mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, respectivamente. Os valores dos limites de quantificação obtidos para este método foram de $0,5 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ e $0,25 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, respectivamente, como indicado na TABELA II do Apêndice II. As concentrações de nitrito nas amostras, no entanto estavam abaixo do limite de quantificação.

6.9.4. Determinação de metais, semi-metais e não-metais dissolvidos (Al, Fe, Mn, Pb, Ni, Cu e Zn e La)

Com base nos resultados obtidos em etapas anteriores desse projeto, foram selecionados alguns metais considerados relevantes no estudo das tecnologias de remediação aplicadas. Portanto, para o tratamento com aplicação de nitrato de cálcio foram determinados os teores dos metais, semimetais e não-metais: Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Para os ensaios com *Phoslock*TM, além dos metais acima citados, foi também determinado o La.

As análises de Al, Fe, La, Mn e Zn foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (*Varian*, modelo Liberty Sequencial) e as demais determinações foram feitas em um espectrofotômetro de absorção atômica (*Varian*, modelo FS), utilizando forno de grafite (GFAAS) para Cu, Ni e Pb. A concentração dos metais quantificados foi expressa mg L^{-1} . Os valores dos limites de quantificação para estes métodos estão expressos na TABELA III no Apêndice II.

As determinações das concentrações desses elementos nos extratos gerados foram feitas no Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC), da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) através de cooperação com o Dr. Marcos R. L. do Nascimento.

6.10. Resíduos

Os resíduos sólidos e efluentes líquidos gerados nos procedimentos experimentais descritos foram transferidos para frascos apropriados devidamente identificados, e enviados para a Unidade de Gestão de Resíduos (UGR) da Coordenação Especial para o Meio Ambiente da UFSCar (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2001), para posterior tratamento e disposição ambientalmente corretos.

7- Resultados e discussão

7.1. Água de coluna

7.1.1. Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros avaliados foram pH, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura, E_H e STD.

O pH é um parâmetro importante, pois os organismos aquáticos estão adaptados a $pH=7$ e variações significativas de pH podem levar ao desaparecimentos de espécies, desestruturando a cadeia trófica e levando ao desequilíbrio ambiental. Como foram adicionados produtos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) que podem alterar o pH da água e sedimento é importante o monitoramento desta variável.

Os gráficos a seguir (FIGURA 7.1) mostram a variação de pH em função do tempo decorrido de aplicação dos diferentes tratamentos e do controle para os três perfis de profundidade, na interface ar-água, meia altura e interface água-sedimento.

Pôde-se observar que não houve uma variação expressiva em todos os perfis de coletas de amostras, o que indica que ambos os tratamentos não desencadeiam grande oscilação de pH. É fato que as coletas das amostras se deram durante o período de estiagem, que apresenta mais florações de algas, e por isso as camadas mais superficiais apresentam maiores valores de pH devido às altas concentrações de nutrientes presentes na coluna de água, imprescindível para que haja a proliferação das algas, que têm alta eficiência de absorção (metabolização) de CO_2 . Em contrapartida, o pH diminui nas camadas mais profundas devido a oxidação anaeróbia que é uma fonte de liberação de CO_2 nessa região, o que está, portanto, diretamente associado à variação da concentração de oxigênio dissolvido nas águas. Há também que se considerar as variações nos

horários de coleta que induz variações do pH ao longo do dia, e portanto, as oscilações observadas podem ser consideradas muito pequenas.

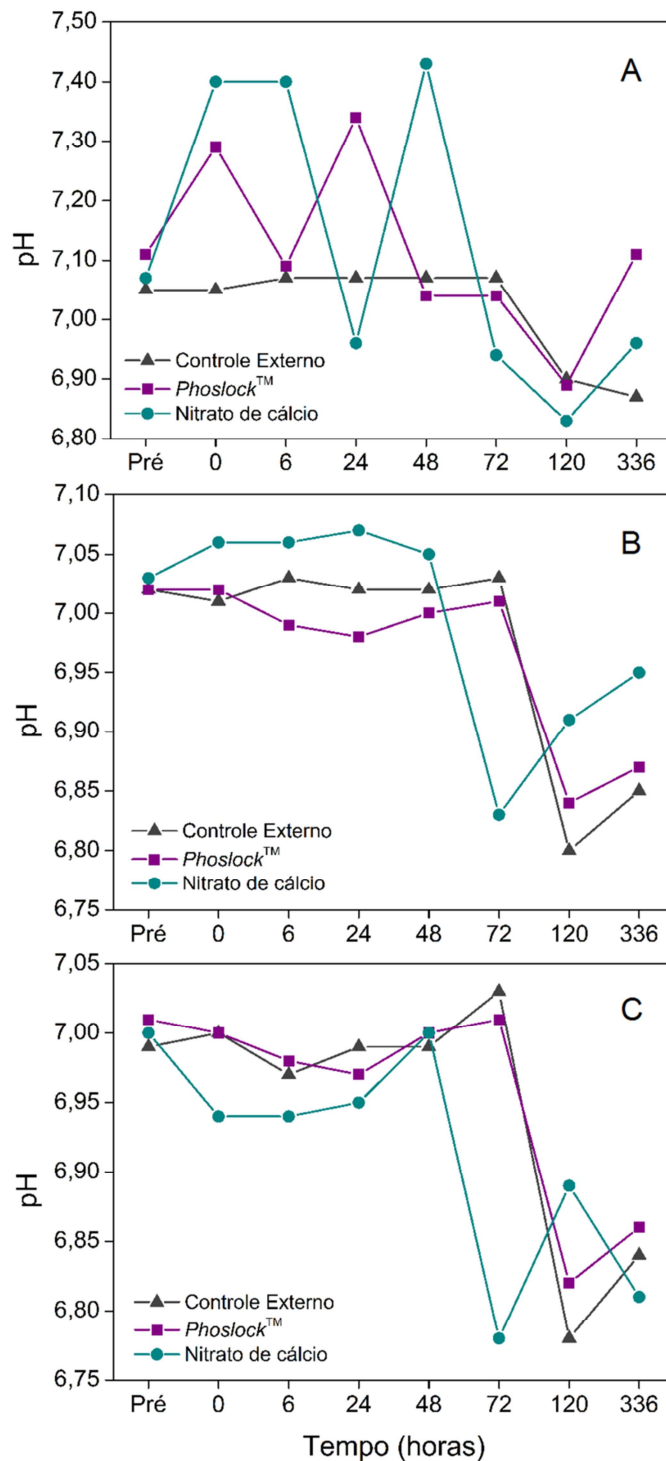


FIGURA 7.1- pH em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.

Os níveis de oxigênio dissolvido (OD) têm papel determinante na dinâmica e caracterização de ecossistemas aquáticos (SÃO PAULO, 2001) e

dependem também da pressão e temperatura, por isso oscilações significativas no valor da concentração são esperadas.

Na FIGURA 7.2 são ilustradas as concentrações de oxigênio dissolvido em função do tempo decorrido para os diferentes tratamentos e controle.

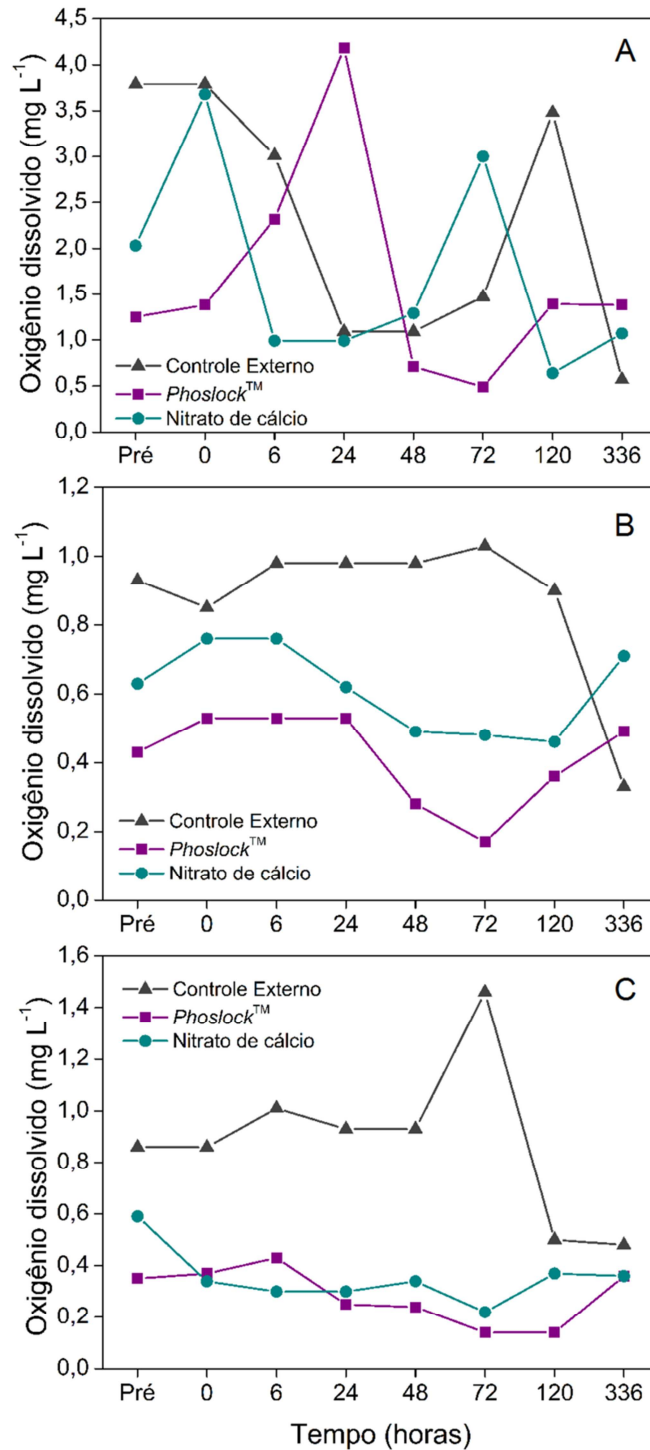


FIGURA 7.2- Concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.

Nota-se que as amostras coletadas na superfície da coluna de água apresentam as maiores concentrações, devido à movimentação das águas superficiais com o vento e também pela fotossíntese, como citado anteriormente.

O presente trabalho tem a mesma tendência dos experimentos em microcosmos descritos em MCAULIFFE *et al.* (1998), os quais tiveram concentração inicial de 8 mg L⁻¹ e final de 4 mg L⁻¹, aproximadamente. No entanto, nesse experimento citado, foram aplicados 50 g N m⁻².

No entanto, as camadas mais profundas são praticamente anóxicas que influenciam, por exemplo, os processos de desnitrificação (MANAHAN, 1993).

A condutividade elétrica indica a capacidade de conduzir corrente elétrica, por isso depende das concentrações dos íons presentes, e à medida que sólidos iônicos são adicionados a condutividade também aumenta. Como nesse trabalho houve a adição de nitrato de cálcio que em solução aquosa libera os íons Ca²⁺ e NO₃⁻, e também no caso do *Phoslock*TM que tem na sua superfície excesso de La³⁺ que pode ser liberado para a coluna de água, espera-se que haja uma grande variação da condutividade da água.

Na FIGURA 7.3, na sequência, estão indicadas as variações da condutividade elétrica em função do tempo de aplicação dos tratamentos e para o controle.

Os gráficos mostram que a solução de nitrato de cálcio que foi aplicada no sedimento difundiu-se para a coluna de água, aumentando significativamente a condutividade na interface sedimento-água (FIGURA 7.3C) que variou de 240 para 290 μS cm⁻¹ alguns minutos após a aplicação, que foi decrescendo gradativamente. O controle externo manteve-se na faixa de 240 μS cm⁻¹. Ainda na mesma figura nota-se que o *Phoslock*TM não induziu variação expressiva como o outro tratamento.

Quando comparado com os resultados das FIGURAS 7.3A e B nota-se que o nitrato de cálcio tardou algumas horas a ser difundido para as águas superficiais. A concentração de nitrato de cálcio que chegou à meia altura e à superfície do mesocosmo era menor que a concentração encontrada na interface sedimento-coluna de água, o que pode ser confirmado com os resultados da determinação de nitrato nas águas de coluna e, portanto menor condutividade nesses pontos de coleta.

Entretanto, a condutividade também é devida a alta concentração de íons cálcio, provenientes da dissociação do sal adicionado de nitrato de cálcio que

tem alta solubilidade em água (121,8 g do sal/ 100 mL de água à 18 °C) (VOGEL, 1981). Acredita-se, com base nos experimentos realizados em microcosmos, que os íons cálcio são imobilizados subsequente à oxidação dos sulfetos, ou seja, a adição da solução de nitrato de cálcio provoca a oxidação de sulfetos à sulfato, que são liberados na coluna de água, que por sua vez reagem com os íons cálcio, formando carbonato de cálcio. Esse resultado pôde ser confirmado pelos dados de MEV, que evidenciaram a presença de sulfato de cálcio ou gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nas amostras de sedimento tratadas com nitrato de cálcio (YAMADA, 2010).

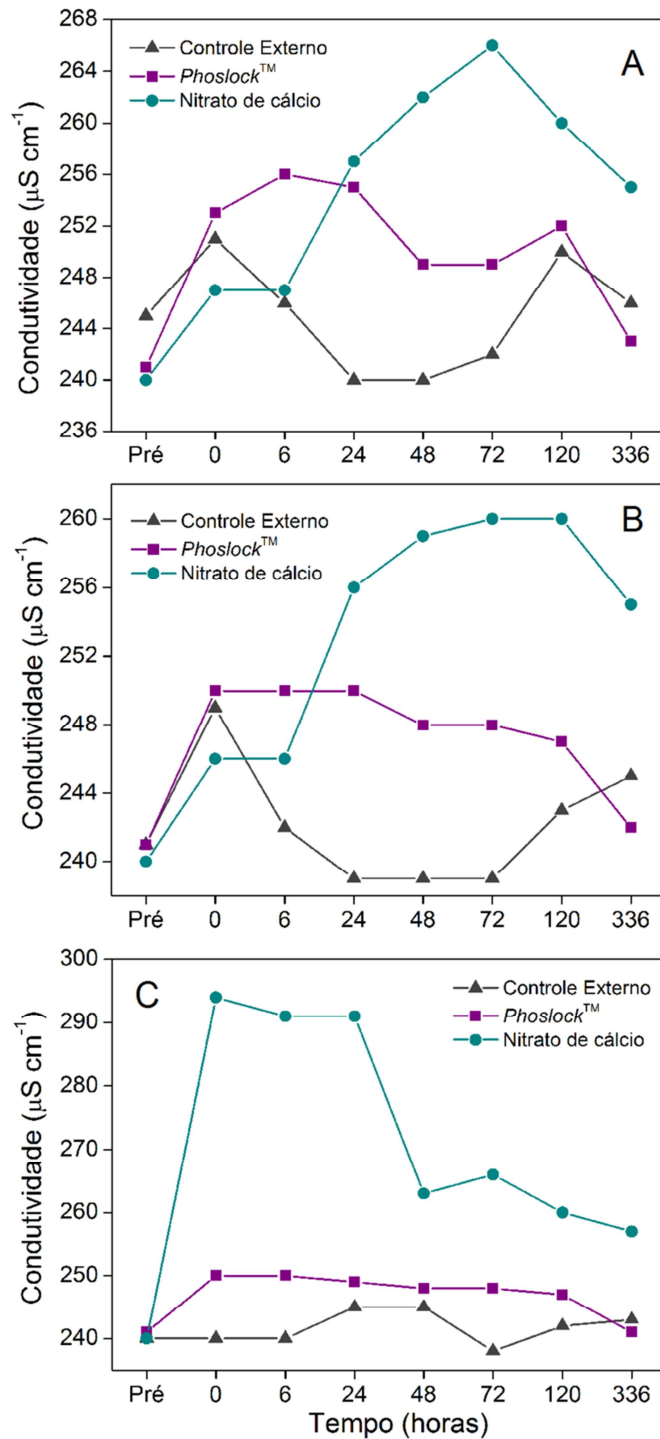


FIGURA 7.3- Condutividade elétrica em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.

A turbidez elevada pode além de evitar a passagem da luz, impedir a fotossíntese causando o desequilíbrio na cadeia trófica e, além disso, causar algum efeito adverso aos organismos ali presentes.

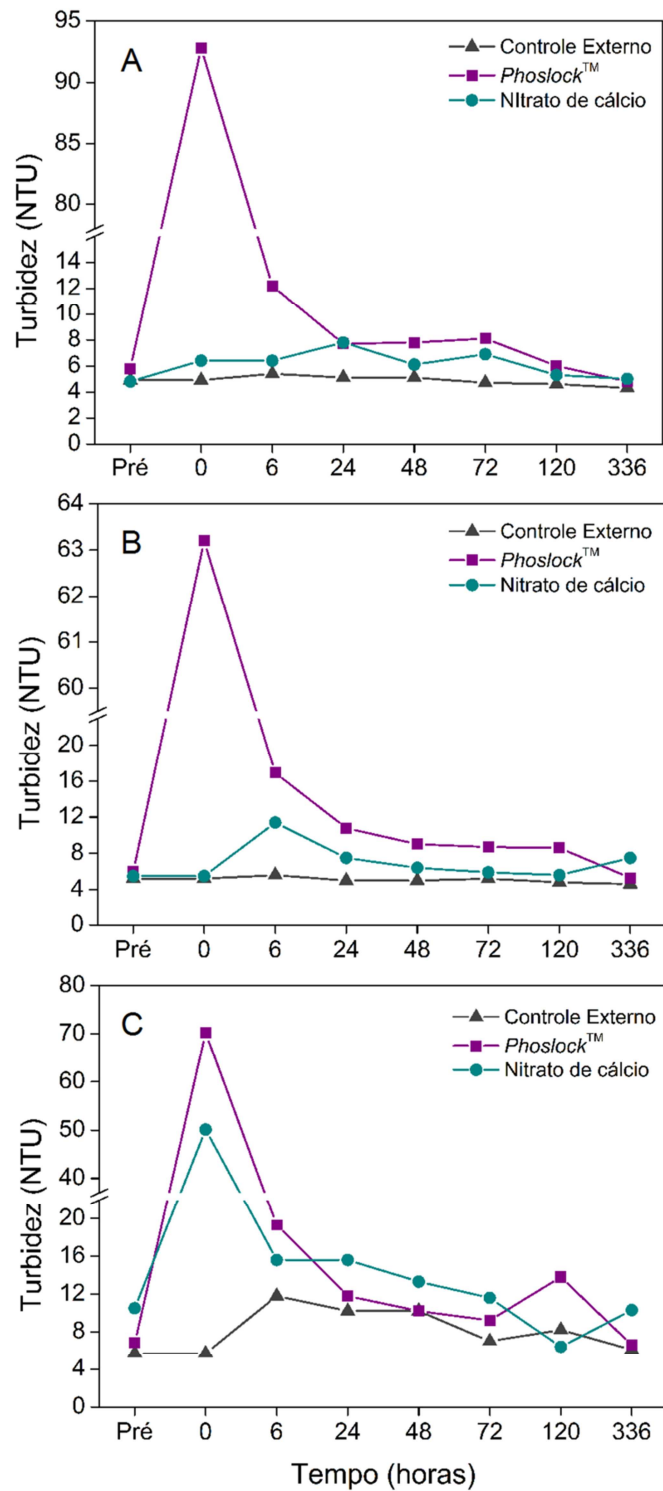


FIGURA 7.4- Turbidez em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.

Foi determinada a turbidez para os dois tipos de tratamentos e controle nas três profundidades (FIGURA 7.4). No entanto, embora o aumento expressivo da turbidez para o tratamento com nitrato de cálcio na interface sedimento-coluna de água esse fato deve-se ao aumento de particulado em suspensão do sedimento que

é revolvido com a movimentação do aparato de aplicação desse produto, embora houvesse o cuidado de evitar que esse efeito fosse agravado. Pode-se observar que nas amostras coletadas na superfície e à meia altura da coluna de água a turbidez não apresentaram alguma ou quase nenhuma variação desta variável ao longo do tratamento.

No caso do *Phoslock*TM a situação é bastante diferente. Desse produto é preparada uma suspensão que quando dispersada na superfície da coluna de água deixa um aspecto leitoso. Contudo, a partir de 24 h após o tratamento, os valores dessa variável se igualaram aos do controle.

A temperatura da água foi avaliada para certificar que não houvesse grande oscilação caso alguma reação exotérmica indesejada ocorresse concomitante à aplicação dos produtos dos dois tipos de tratamentos. Nos três gráficos são mostradas as variações da temperatura para os mesocosmos controle e tratamentos (FIGURA 7.5).

A temperatura apresentou apenas oscilações que se devem à estratificação térmica, ou seja, as variações ao longo do dia, pois essas coletas eram iniciadas no período matutino e finalizadas no período vespertino. Além disso, as duas últimas coletas foram realizadas durante o inverno e no período da manhã.

É notório que as temperaturas são maiores nas águas superficiais, que são primeiramente aquecidas com a luz solar. A temperatura na interface sedimento-coluna de água foi de aproximadamente 20 °C.

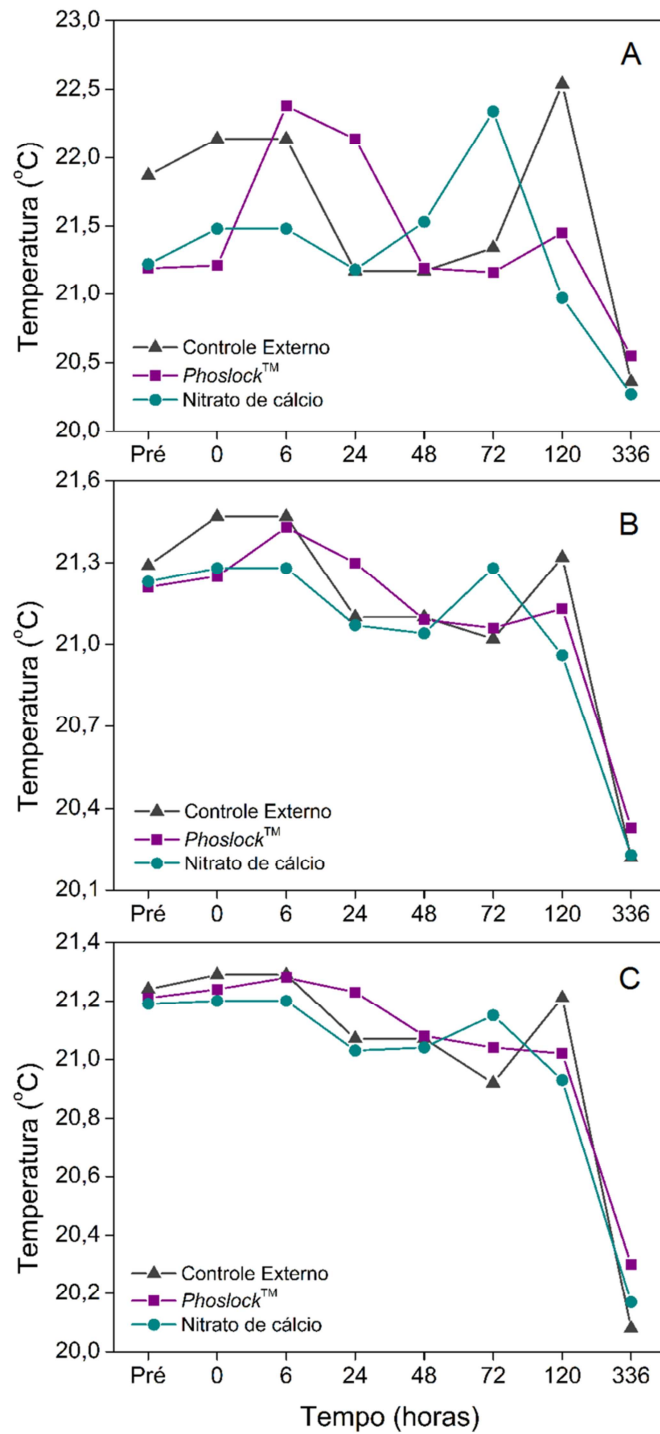


FIGURA 7.5- Temperatura em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.

Os gráficos seguintes (FIGURA 7.6) apresentam os dados de potencial redox (E_H) medidos na água de coluna dos três mesocosmos, um controle e dois tratamentos.

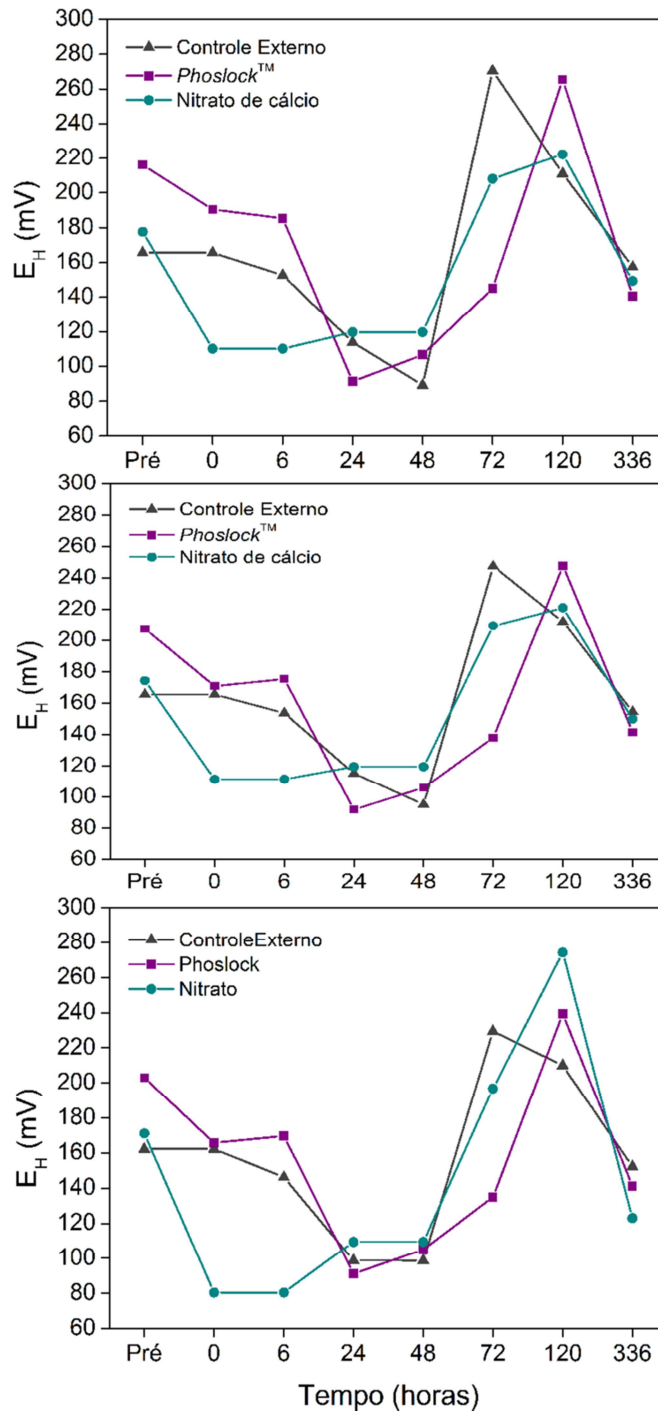


FIGURA 7.6- E_H em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.

Os três gráficos apresentam praticamente o mesmo perfil, indicando que existe uma grande variação das espécies mais oxidadas presentes na água. Apenas há uma mudança mais expressiva na água de coluna do mesocosmos destinado ao tratamento com nitrato de cálcio, que apresentou uma diminuição do E_H no momento que o tratamento foi iniciado e algumas horas depois e foi

constantemente ascendendo até chegar a valores próximos ao mesocosmo-controle.

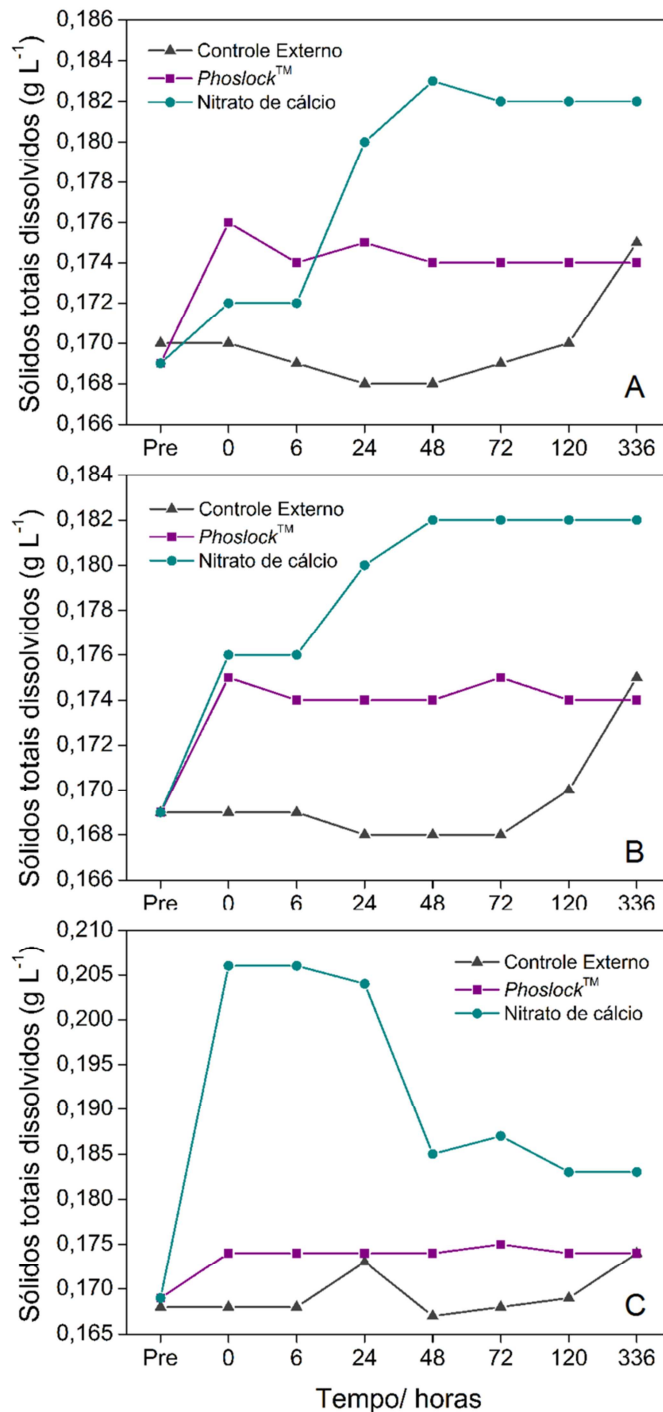


FIGURA 7.7- Concentração de sólidos totais dissolvidos em função do tempo decorrido para as amostras coletadas na (A) interface ar-água, (B) meia altura da coluna de água e (C) interface água-sedimento.

Os dados de sólidos dissolvidos apresentados na FIGURA 7.7 foram monitorados para verificar se o *Phoslock*TM foi completamente depositado e para

saber se a injeção do nitrato de cálcio revolveu muito o sedimento, garantindo a eficiência das aplicações.

Para a aplicação de nitrato de cálcio, o aparato utilizado acabava por revolver o sedimento, aumentando a concentração de particulado suspenso nos períodos iniciais. Passados alguns dias da injeção dessa solução, com a oxidação da matéria orgânica do sedimento começou a haver o desprendimento de bolhas de gás, provavelmente de dióxido de carbono e gases nitrogenados, que por sua vez movimentavam o sedimento e aumentavam a concentração de sólidos totais dissolvidos. Esse efeito é perceptível nos três gráficos, A, B e C, da FIGURA 7.7, pois apesar dos valores apresentarem-se estabilizados, eles ainda são maiores que aqueles apresentados pelo mesocosmo controle.

Para o tratamento com *Phoslock*TM é possível notar que ao aplicar o produto há aumento do particulado dissolvido, mas se deve à dispersão da argila na coluna de água que deposita-se sobre o sedimento e por isso diminui a concentração dos sólidos totais dissolvidos na água de coluna.

Há, no entanto, defasagem na literatura no que diz respeito ao monitoramento de parâmetros físico-químicos na água de coluna para os trabalhos de remediação, seja com *Phoslock*TM, nitrato de cálcio ou outros tipos de tratamento relacionados a esse, em microcosmos ou mesocosmos.

7.1.2. Série nitrogenada

Para as amostras coletadas de água de coluna foram feitas as determinações de amônio, nitrato e nitrito como descrito no procedimento 6.9.3. Para o controle e tratamento com adição de nitrato de cálcio essas amostras foram coletadas periodicamente, seguindo a TABELA 6.1, mas para o tratamento com adição de *Phoslock*TM foram apenas coletadas amostras antes do tratamento, logo após o tratamento e em t=336h, pois baseou-se nos dados dos experimentos feitos em microcosmos (YAMADA, 2010), que não apresentaram nenhuma variação para esse analito e visando também a redução de amostras.

Na FIGURA 7.8 são apresentados os gráficos de N-amoniaco para as amostras de água de coluna para amostras coletadas na superfície (A), meia altura da coluna de água (B) e interface água-sedimento (C). Não houve variação expressiva para controle ou para os dois tipos de tratamentos. As concentrações determinadas se mantiveram entre 0,8 e 1,1 mg L⁻¹.

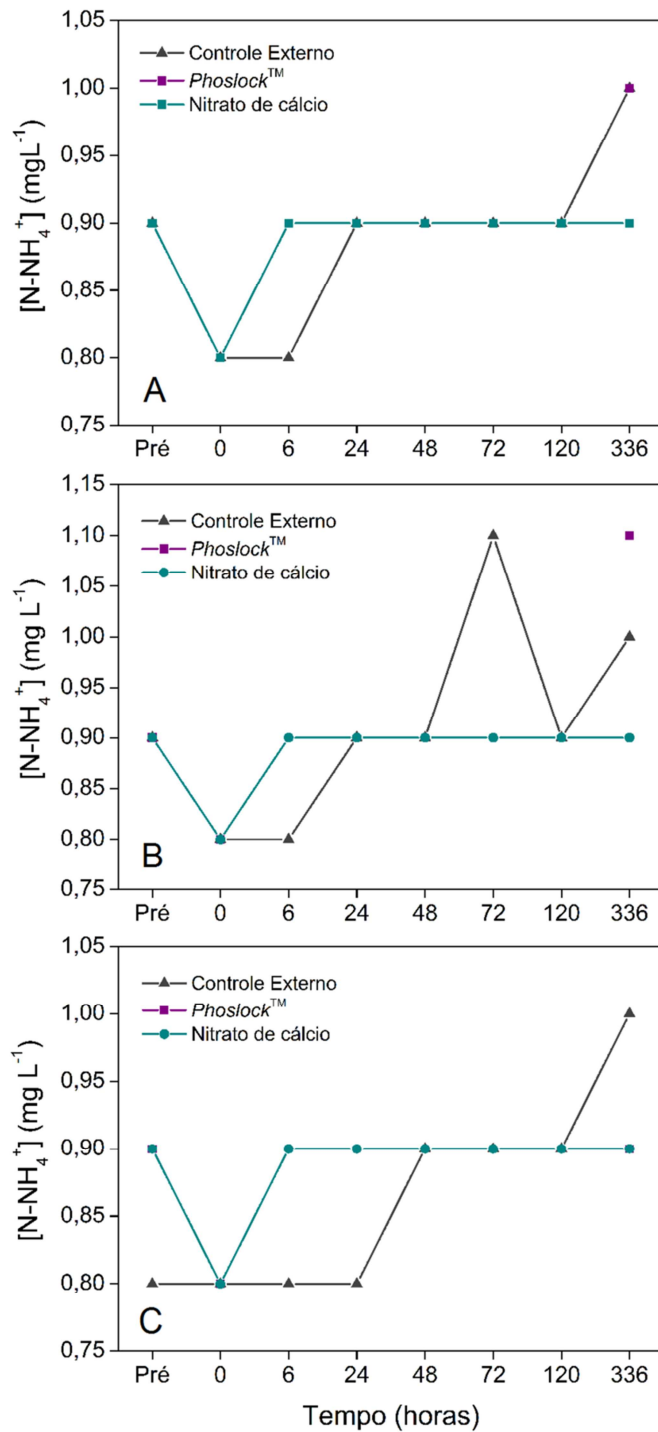


FIGURA 7.8- Concentração de amônio para água de coluna dos mesocosmos para o tratamento com *Phoslock*TM, nitrato de cálcio e controle externo.

Na FIGURA 7.9 são apresentados os gráficos com as concentrações de N-nitrato para as amostras de água de coluna. A concentração de íons nitrato aumenta bastante na curva para o tratamento com nitrato de cálcio, confirmando a difusão dos íons do sedimento para a coluna de água, atingindo o máximo de 7,2 mg N-NO₃⁻ L⁻¹ na interface sedimento-coluna de água (C) decorridas 6 h de tratamento. No entanto, após 336h de tratamento essa concentração já está próxima à

concentração do controle. No trabalho de RIPL (1976), após sete semanas de tratamento, praticamente todo o nitrato adicionado não foi mais encontrado na coluna de água e água intersticial. A concentração máxima encontrada na coluna foi de 5 mg L^{-1} . No trabalho realizado em mesocosmos por WAUER *et al.* (2005), com adição de uma suspensão contendo íons NO_3^- , Fe^{3+} e Ca^{2+} , as concentrações de N-NO_3^- na água de coluna chegaram a aproximadamente 6 mg L^{-1} , decorrido um mês da aplicação.

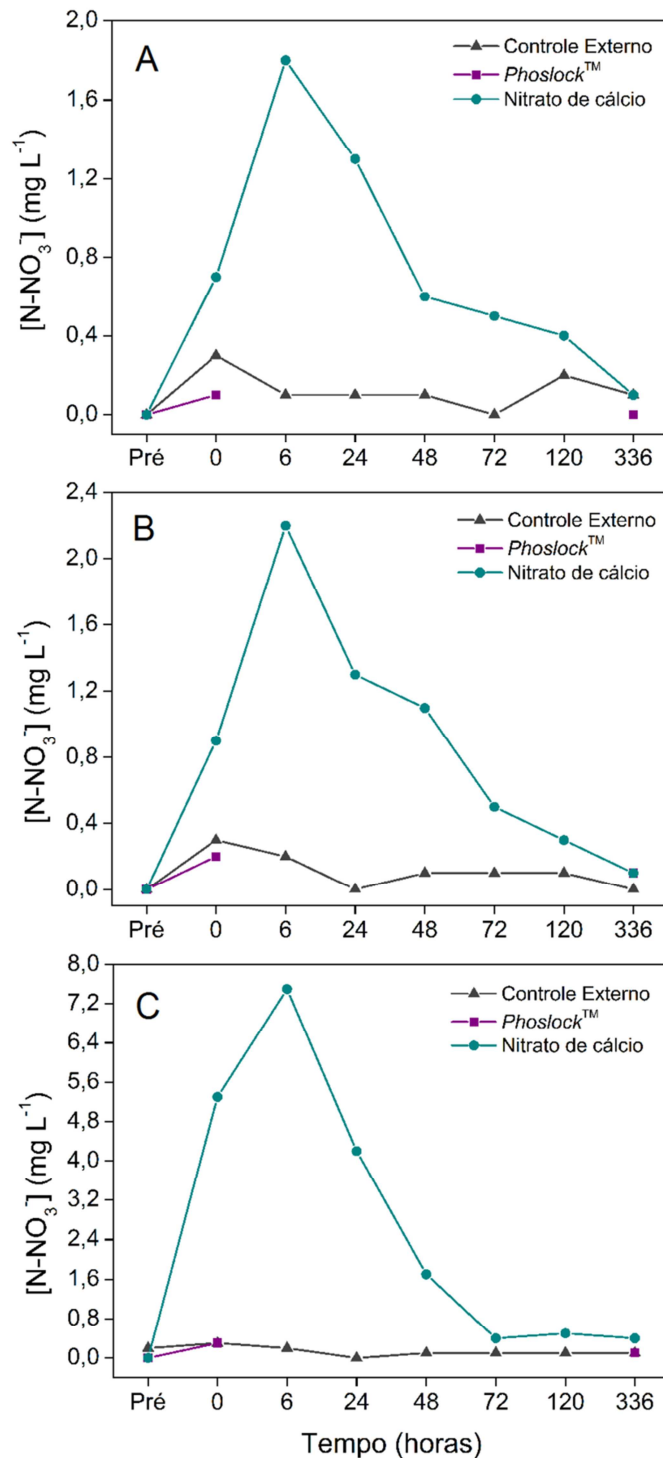


FIGURA 7.9- Concentração de nitrato para água de coluna dos mesocosmos para o tratamento com *Phoslock*TM, nitrato de cálcio e controle externo.

7.1.3. Ortofosfato

Foram coletadas periodicamente (TABELA 6.1) amostras de água de coluna para os três perfis da coluna; interface ar-água (A), meia altura da coluna de água (B) e interface água-sedimento (C) para a determinação de ortofosfato que está descrito no item 6.9.2.

Ambas as tecnologias apresentaram abatimento de ortofosfato na coluna de água se comparar a concentração inicial (t=pré) e final (t=336 h). Para o tratamento com adição de *Phoslock*TM, a redução foi de 82,3%, enquanto para o tratamento com nitrato de cálcio a redução foi de 72,5%, apenas na interface água-sedimento. No trabalho de RIPL (1976), a concentração de P diminuiu de 2 mg L⁻¹ para 40 µg P L⁻¹ decorridas sete semanas de tratamento com adição de nitrato de cálcio, o que corresponde a redução de aproximadamente 98% da carga de fósforo presente (RIPL, 1986; DEGASPARELI *et al.*, 1993). No trabalho de FOY (1986), os resultados mostraram que a aplicação de 61 g N-NO₃⁻ m⁻² causou a supressão completa da liberação de P dos sedimentos e a concentração de P na coluna de água diminuiu de 105 para 43,5 µg L⁻¹, que corresponde a aproximadamente 59% de abatimento ao longo do período de estudo que foi de 200 dias.

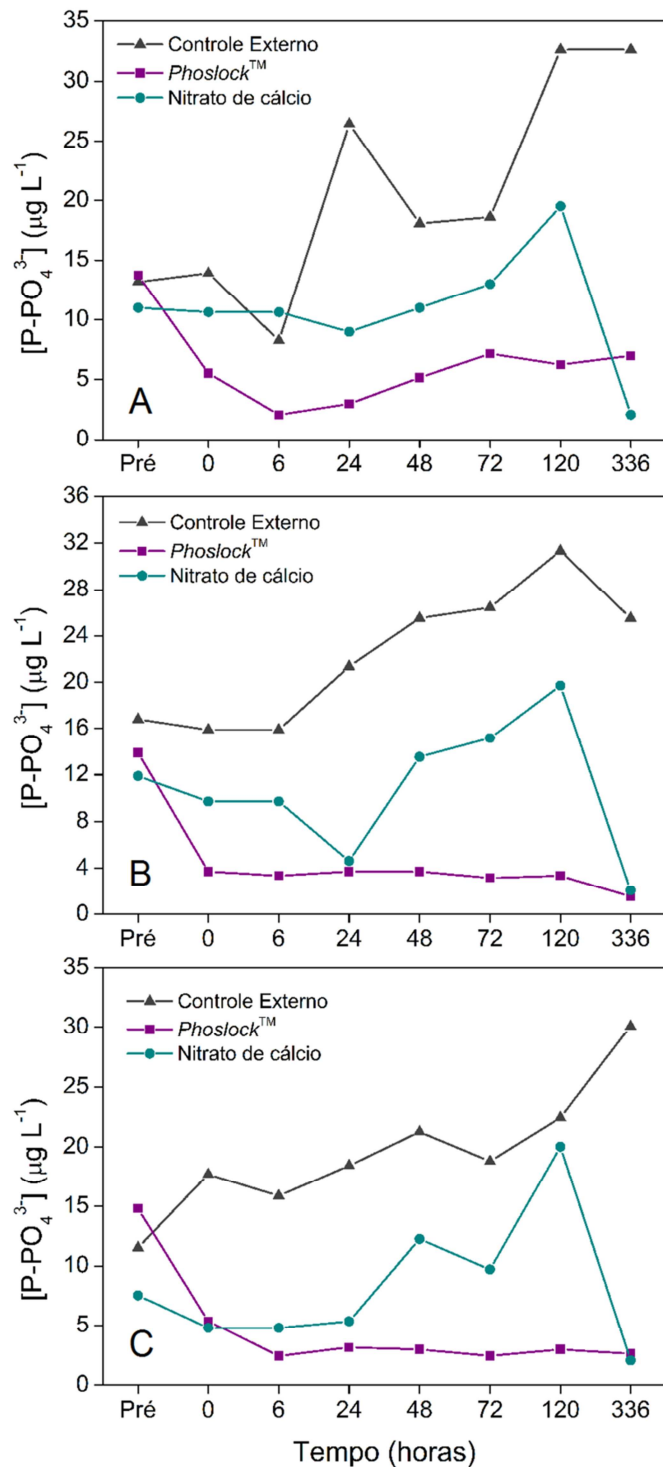


FIGURA 7.10- Concentração de ortofosfato para água de coluna dos mesocosmos para o tratamento com *Phoslock*TM, nitrato de cálcio e controle externo.

7.2. Água intersticial

7.2.1. E_H

Os valores de E_H apresentados na FIGURA 7.8 foram medidos diretamente nas fatias dos testemunhos retirados do controle e dos mesocosmos destinados aos dois tipos de tratamentos.

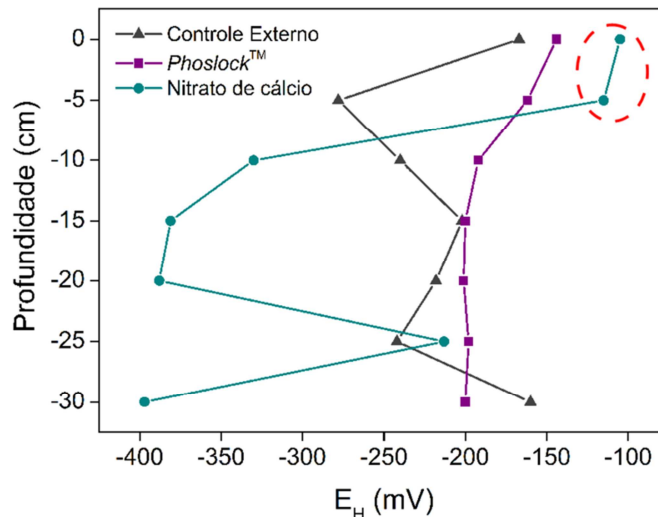


FIGURA 7.8- E_H das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.

Os resultados mostram que o sedimento é bastante heterogêneo, uma vez que os valores obtidos para os três grupos comparados apresentam valores bastante distintos. Como aponta à represa uma mistura de esgotos domésticos e industriais, acredita-se que essa heterogeneidade esteja relacionada à sedimentação irregular desses compostos que estão na mistura e por isso algumas regiões da represa apresentam sedimento superficial mais oxidado ou reduzido. Como o oxigênio se torna mais rarefeito em regiões mais profundas, os sedimentos são cada vez menos oxidados apresentam E_H cada vez mais negativos em função da profundidade.

Um estudo com adição de nitrato de cálcio foi realizado em um lago de Hong Kong-China para controlar odores e aumentar a degradação de matéria orgânica. Este tratamento aumentou significativamente o potencial redox (de -330 mV para 76 mV) (BABIN, KAU E CHAN, 2003). Nos estudos em microcosmos de MCAULIFFE *et al.* (1998), com aplicação de solução de nitrato de cálcio foi observado um aumento no potencial redox de -200 mV para aproximadamente 200 mV na interface sedimento-coluna de água durante 25 dias de incubação.

Vale ressaltar que essa medida é muito difícil de ser feita, mesmo sob atmosfera inerte de nitrogênio gasoso, pois apesar de serem tomados os devidos cuidados ainda há corrente de vento, capaz de interferir no resultado.

Na curva do tratamento com injeção nitrato de cálcio os 5 cm superficiais apresentam E_H com valores menos negativos que os valores dos demais sedimentos. Isso é devido à oxidação forçada do sedimento pela adição de nitrato

de cálcio. O sedimento estava com uma tonalidade avermelhada diferente daquele coletado no testemunho-controle que tinha coloração marrom escuro, indicando a eficiência da aplicação da solução no sedimento e confirmando o que era esperado, a oxidação do sedimento superficial.

7.2.2. Série nitrogenada

Os dados apresentados na FIGURA 7.9 mostram as concentrações de N-amoniaco obtidas nas fatias dos testemunhos.

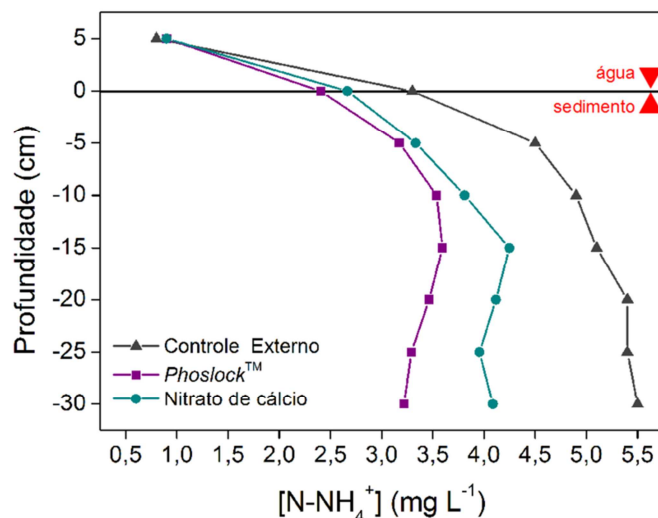


FIGURA 7.9- Concentração de N-amoniaco das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.

As curvas mostram uma tendência para o controle e diferentes tratamentos. Como o N-NH_4^+ é uma espécie reduzida, esperava-se que fosse encontrada em maiores concentrações em regiões mais profundas, como mostradas pelas curvas.

No trabalho de WAUER *et al.* (2005) foram avaliadas as concentrações de N-NH_4^+ na água intersticial somente da interface água-sedimento decorridos 1, 2, 3 e 12 meses após a aplicação de uma suspensão contendo os íons NO_3^- , Fe^{3+} e Ca^{2+} , e os valores obtidos foram de aproximadamente 4; 4; 6; 5,5 mg L^{-1} , enquanto que o grupo controle apresentou, nos mesmos períodos, variações de 5; 3; 4; 4 mg L^{-1} .

No presente trabalho, esses valores variaram bastante entre o grupo controle, que apresentou concentração de 5,5 mg L^{-1} , enquanto o tratamento com adição de nitrato de cálcio teve redução para 4 mg L^{-1} e, o tratamento com adição de *Phoslock*TM teve redução para aproximadamente 3 mg L^{-1} .

Os picos de concentração são encontrados nos 30 cm para o controle externo, e nos 15 cm para os diferentes tratamentos. Na TABELA 7.1 estão apresentados os valores dos fluxos do controle e dos diferentes tipos de tratamentos.

TABELA 7.1- Valores dos fluxos de N-NH_4^+ para o controle e tratamento com adição de *Phoslock*TM e nitrato de cálcio.

Fluxos de N-NH_4^+ ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$)		
Controle Externo	-664	sem tratamento
<i>Phoslock</i> TM	-34,1	com tratamento
Nitrato de cálcio	-51,3	com tratamento

O fluxo médio de amônio dos sedimentos para a coluna de água na Represa Ibitaré calculado em trabalhos anteriores é de $113 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (variação de $90\text{-}124 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) (MOZETO *et al.*, 2003; MOZETO *et al.*, 2011) concordando com os valores obtidos e apresentados na TABELA 7.1. Comparando-se os valores apresentados na TABELA 7.1 observa-se que houve um expressivo abatimento dos fluxos dos dois tipos de tratamento em relação ao controle.

Os dados apresentados na FIGURA 7.10 mostram as concentrações de nitrato obtidas nas fatias dos testemunhos.

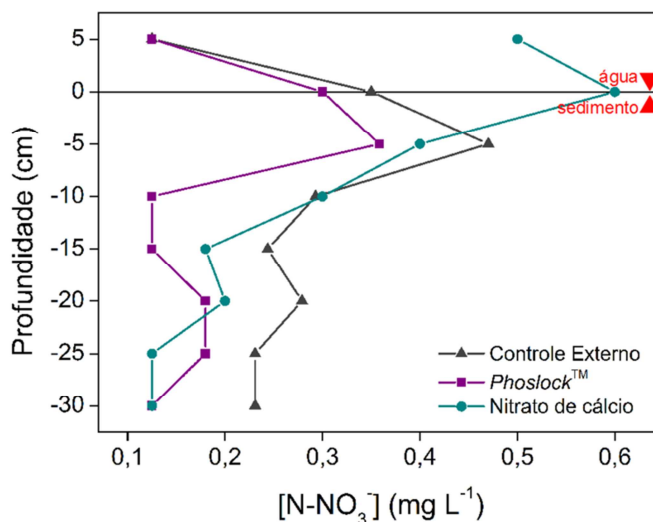


FIGURA 7.10- Concentração de N-nitrato das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.

Os valores de concentração de nitrato determinados nas águas intersticiais das fatias dos testemunhos são bastante baixos. Os picos de concentração encontram-se nos 5 cm para o tratamento com *Phoslock*TM e o controle externo e na interface água-sedimento para o tratamento com nitrato de cálcio.

Como a espécie é oxidada esperava-se ser encontrada em maiores concentrações nas camadas superficiais de sedimento, que condiz com as curvas apresentadas na FIGURA 7.10. Na TABELA 7.2 são apresentados os valores de fluxo da espécie N-NO_3^- na interface sedimento-coluna de água sem tratamento e com adição de *Phoslock*TM e nitrato de cálcio.

TABELA 7.2- Valores dos fluxos de N-NO_3^- para o controle e tratamento com adição de *Phoslock*TM e nitrato de cálcio.

Fluxos de N-NO_3^- ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$)		
Controle Externo	-47	sem tratamento
<i>Phoslock</i> TM	-10	com tratamento
Nitrato de cálcio	-4,6	com tratamento

Os valores apresentados na TABELA 7.2 mostram que os dois tratamentos apresentaram grande influência nos abatimentos de fluxos da espécie N-NO_3^- . No caso do tratamento com adição de nitrato de cálcio, o abatimento do fluxo também está relacionado ao consumo desse como receptor de elétrons pela bactérias, que desapareceu do sistema.

As concentrações de N-NO_2^- apresentaram valores abaixo do limite de quantificação para todas as amostras. Também não foram consideradas as hipóteses de conversão a outras espécies de nitrogênio, como NO_2 , NO , N_2O e N_2 .

7.2.3. Ortofosfato

Os dados apresentados na FIGURA 7.11 mostram as concentrações de ortofosfato obtidas nas fatias dos testemunhos.

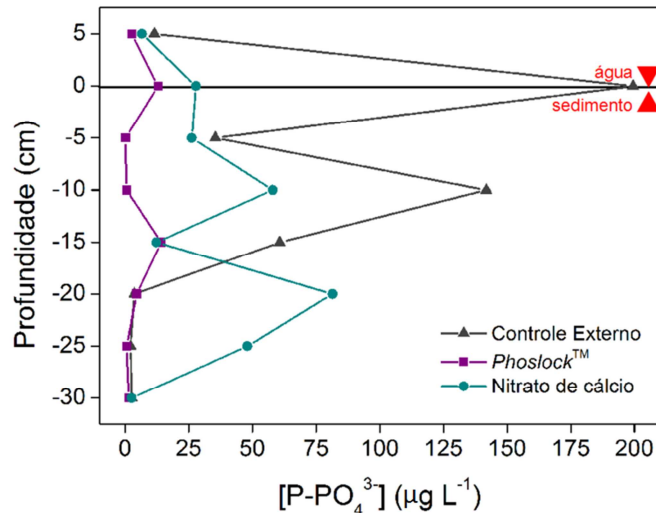


FIGURA 7.11- Concentração de P-ortofosfato das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.

Os picos de concentração encontram-se na interface água-sedimento para o controle externo, nos 15 cm de profundidade para o tratamento com adição de *Phoslock*TM e nos 20 cm de profundidade para o tratamento com injeção de nitrato de cálcio das curvas de concentração de ortofosfato da água intersticial do sedimento. Como essa espécie é oxidada era esperado que fosse encontrada em maiores concentrações nas camadas superficiais de sedimento. Na TABELA 7.3 são apresentados os valores dos fluxos de ortofosfato para o controle e diferentes tratamentos.

TABELA 7.3- Valores dos fluxos de P-PO₄³⁻ para o controle e tratamento com adição de *Phoslock*TM e nitrato de cálcio.

Fluxos de P-PO ₄ ³⁻ (mg cm ⁻² ano ⁻¹)		
Controle Externo	-11,5	sem tratamento
<i>Phoslock</i> TM	-0,101	com tratamento
Nitrato de cálcio	-0,515	com tratamento

É possível notar que o fluxo de ortofosfato antes de passar pelos tratamentos (controle externo) é expressivamente maior que as concentrações encontradas nas curvas dos tratamentos. Mesmo quando esses valores são comparados a cálculos de fluxos de outros sistemas lacustres brasileiros, apesar das diferenças, os resultados continuam passíveis de comparação e as ordens de grandeza se mantêm como é o caso de MOZETO, SILVÉRIO E SOARES (2001), em que os fluxos de ortofosfato na interface sedimento-coluna de água na Represa Guarapiranga eram de -7,7 mg cm⁻² ano⁻¹ enquanto na Represa Ibitité o fluxo é de -

11,5 mg cm⁻² ano⁻¹. No trabalho de WAUER *et al.* (2005) foram calculados os fluxos antes e depois do tratamento com nitrato. Um mês após a adição da solução preparada, o fluxo já apresentou uma queda bastante significativa em relação ao controle, mas não apresentou variação durante os meses subsequentes a este.

7.2.4. Metais, semi-metais e não-metais dissolvidos (Al, Fe, Mn, Pb, Ni, Cu e Zn e La).

Os dados apresentados na FIGURA 7.12 mostram as concentrações de ferro obtidas nas fatias dos testemunhos.

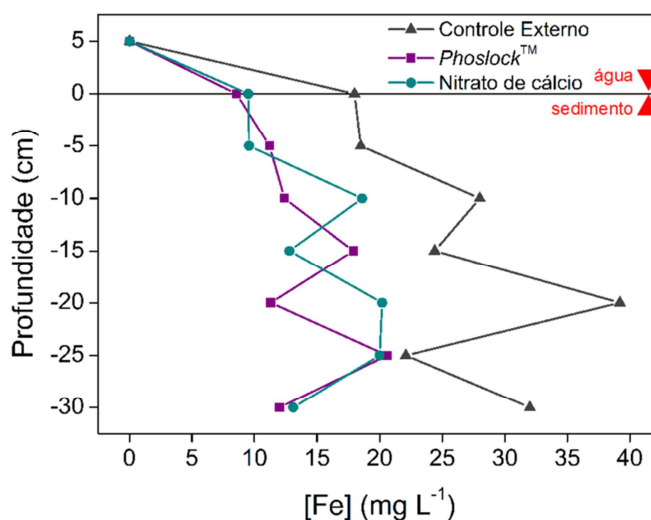


FIGURA 7.12- Concentração em ferro das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.

As concentrações de Fe são expressivamente altas quando comparadas com as demais espécies determinadas. Também é notável que a concentração de Fe em toda a curva é maior que as concentrações pós-tratamentos.

Os picos de concentração do controle externo e tratamento com nitrato de cálcio encontram-se nos 20 cm, enquanto para o tratamento com adição de *Phoslock*TM o pico de concentração encontra-se nos 25 cm de profundidade. Era esperado encontrar maiores concentrações dessa espécie em camadas mais profundas de sedimento. Na TABELA 7.4 estão apresentados os valores dos fluxos sem adição de tratamento, bem como para os dois tratamentos.

TABELA 7.4- Valores dos fluxos de Fe para o controle e tratamento com adição de *Phoslock*TM e nitrato de cálcio.

Fluxos de Fe ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$)		
Controle Externo	-217	sem tratamento
<i>Phoslock</i> TM	-114	com tratamento
Nitrato de cálcio	-112	com tratamento

Comparando-se os valores de fluxos dos tratamentos com o valor do controle nota-se que houve abatimento do fluxo dessa espécie, que talvez esteja relacionado à formação dos oxihidróxidos de ferro e manganês, que formam compostos estáveis (MORTIMER, 1941; DAVISON, 1985). Para o tratamento com adição de *Phoslock*TM, acredita-se que o abatimento se deva a adsorção na bentonita. Os dados apresentados na FIGURA 7.13 mostram as concentrações de manganês obtidas das fatias dos testemunhos.

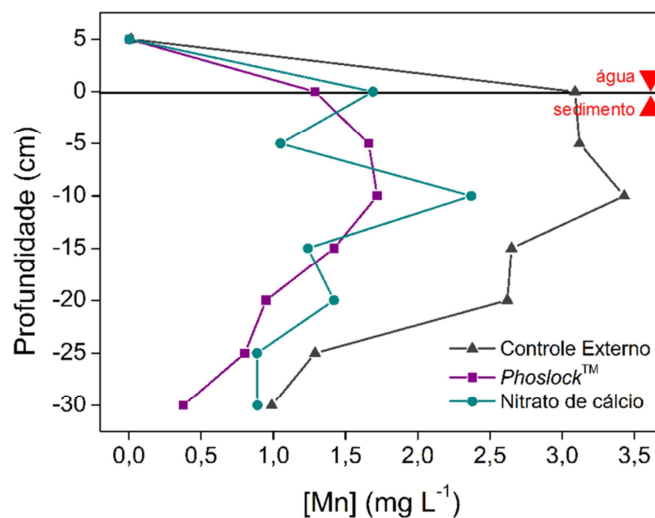


FIGURA 7.13- Concentração de manganês das fatias dos testemunhos retirados do ponto externo (controle) e dos mesocosmos dos diferentes tratamentos (*Phoslock*TM e nitrato de cálcio) em função da profundidade.

Assim como no caso do ferro, a concentração de manganês sempre apresenta maiores concentrações para o controle, ou seja, antes de passar por qualquer tipo de tratamento. Os picos de concentração são iguais para as três curvas, e encontra-se nos 10 cm de profundidade. Era esperado que essas concentrações fossem maiores nas camadas mais superficiais. Na TABELA 7.5 estão apresentados os dados de fluxos de Mn para o controle externo e dois tipos de tratamentos comparados.

TABELA 7.5- Valores dos fluxos de Mn para o controle e tratamento com adição de *Phoslock*TM e nitrato de cálcio.

Fluxos de Mn (mg cm ⁻² ano ⁻¹)		
Controle Externo	-56,2	sem tratamento
<i>Phoslock</i> TM	-27,9	com tratamento
Nitrato de cálcio	-38,9	com tratamento

Quando comparados os dados de fluxo do controle com os dois tipos de tratamentos, observa-se que esses valores de abatimento são bastante expressivos. Para o manganês, acredita-se esteja acontecendo o mesmo que ocorre com o ferro, a formação de oxidróxidos de ferro e manganês (MORTIMER, 1941; DAVISON, 1985) para o tratamento com adição de nitrato de cálcio. E para o tratamento com adição de *Phoslock*TM, seja resultado da adsorção na bentonita.

Para os demais analitos, como Al, Zn, Pb, Cu, Ni e La, a maioria dos pontos determinados manteve-se abaixo do limite de quantificação e os demais não apresentaram grandes concentrações. Os dados estão apresentados no Apêndice III e os valores diferentes, porém bem próximos dos limites de quantificação estão destacados. Esses valores não são expressivos, e por isso não estão na forma de gráficos e nem foram calculados seus fluxos.

7.3. Cálculo dos fluxos

Os dados apresentados na TABELA 7.6 são compilados dos resultados dos cálculos dos fluxos apresentados nos itens 7.2.2, 7.2.3 e 7.2.4 que foram baseados na 1ª. Lei de Fick para os nutrientes e metais, e servem para comparar os valores obtidos no ponto de controle com os diferentes tratamentos. Os dados são expressos em mg cm⁻² ano⁻¹ (LI E GREGORY, 1974).

Da revisão bibliográfica citada neste trabalho, apenas o trabalho de WAUER *et al.* (2005) discute o abatimento de fluxo em função de tratamento de sedimento com nitrato. Esse trabalho foi realizado em mesocosmos em um lago eutrofizado, e o tratamento foi feito com adição de uma suspensão contendo íons NO₃⁻, Fe³⁺ e Ca²⁺ na proporção 1:1,3:0,7. Os fluxos de ortofosfato, calculados antes e depois do tratamento, mostraram variação bastante significativa em relação ao fluxo do controle, que se manteve alto, enquanto o fluxo do tratamento foi praticamente anulado. O tratamento em mesocosmos mostrou-se bastante efetivo, mantendo o fluxo de ortofosfato baixo por pelo menos 1 ano após a aplicação.

TABELA 7.6- Valores dos fluxos de metais e nutrientes para o grupo controle e diferentes tratamentos e suas respectivas porcentagens de abatimento de fluxo.

Espécie	Fluxo (mg cm ⁻² ano ⁻¹)				
	Controle	Tratamento com <i>Phoslock</i> TM	Redução (%)*	Tratamento com nitrato de cálcio	Redução (%)*
P-PO ₄ ³⁻	-11,5	-0,101	99	-0,515	95
N-NH ₄ ⁺	-664	-34,1	95	-51,3	92
N-NO ₃ ⁻	-47,0	-10,14	78	-4,61	90
Mn	-56,2	-27,9	50	-38,9	69
Fe	-217	-114	47	-112	48

*Os dados de redução apresentados na tabela acima foram calculados a partir dos valores de fluxo do controle (correspondente a 100%).

As duas tecnologias de remediação mostraram-se bastante eficazes no abatimento dos fluxos de metais e nutrientes. No entanto, cabe ressaltar que os melhores valores obtidos estão relacionados aos nutrientes; P-ortofosfato, N-amoniacoal e N-nitrato, que foram superiores a 75% e atingiram até 99%.

Os resultados obtidos nos ensaios com microcosmos de Yamada (2010) com aplicação de nitrato de cálcio mostraram que houve uma redução na concentração de ortofosfato na coluna de água (75%) e água intersticial (89%). Decorridos 85 dias de experimentos a concentração de N-nitrato atingiu 253 mg L⁻¹ na coluna de água, que até o final do experimento houve uma redução de aproximadamente 87%, chegando a 26 mg L⁻¹. Na água intersticial a concentração de nitrato encontrada em t=0 era de aproximadamente 2.300 mg L⁻¹ e que era praticamente nula no final do experimento. Para o N-amoniacoal, essa diminuição foi de 61% para a coluna de água e de 89% para as águas intersticiais. E para o tratamento com *Phoslock*TM também foi bastante efetivo na redução da concentração de ortofosfato, diminuindo em 82% a concentração deste analito na coluna de água, logo momento da aplicação do produto, e após 984 horas de tratamento as águas intersticiais apresentaram uma redução de 64%. Para o N-amoniacoal nas amostras de coluna de água, pode-se notar que o tratamento com *Phoslock*TM, não alterou os valores deste analito durante as 984 horas de incubação. Entretanto, nas águas intersticiais diminuíram significativamente ao longo dos experimentos (em torno de 40%).

Para os metais os resultados não foram muito diferentes, no entanto, as porcentagens de abatimento não foram tão altas. Os valores variaram no intervalo de 48 a 69% para o abatimento dos fluxos. Pode-se supor que talvez num espaço maior de tempo de experimento os resultados fossem mais expressivos, no

entanto, como a represa passava por um '*bloom*' de macrófitas aquáticas e algas (FIGURA 7.14) o experimento foi comprometido e teve que ser interrompido. A duração programada de tais experimentos era de, pelo menos, 45 dias.



FIGURA 7.14- (A) Experimento com mesocosmos e macrófitas ao fundo e (B) as macrófitas arrastadas pelo vento ao redor do experimento.

8- Estimativas de custos da remediação em escala real

A escolha do tipo de remediação a ser adotado deve levar em consideração o conjunto de dados dos trabalhos dos diferentes grupos de pesquisa envolvidos nesse projeto. No entanto, outro importante fator a ser considerado é o custo de remediação, bem como a eficiência da remediação. Os dados aqui apresentados foram retirados de YAMADA (2010) e representam, apenas, estimativas de custo, podendo haver sobre estimativas da quantidade e dos custos envolvidos na compra dos produtos empregados em cada tecnologia, uma vez que muitas áreas, dentro da represa, podem não atuar como fonte de ortofosfato dos sedimentos para a coluna de água, não sendo necessário o tratamento nestes locais.

É importante garantir que haja o abatimento das fontes externas (pontuais ou difusas) antes da aplicação de qualquer tipo de tecnologia para garantir que os tratamentos perdurem.

A análise de custos financeiros é uma parte essencial na escolha de uma alternativa de remedição e deve incluir os gastos de todo processo de tratamento, de manutenção e posterior monitoramento do ambiente aquático após a remediação (USEPA, 2005). Foram, portanto, estimadas as quantidades de nitrato de cálcio e *Phoslock*TM necessárias para tratamento de toda área da represa, ou seja, os seus 2,7 km².

Além disso, os sedimentos tratados diretamente *in situ* podem minimizar os riscos e maximizar os efeitos positivos, e nem todo o sedimento contaminado precisa ser tratado (MURPHY *et al.*, 1999). As tecnologias de tratamento *in situ* têm geralmente menor custo financeiro, pois não necessitam de remoção, transporte, pré-tratamento e descarte de resíduos dos sedimentos contaminados (USEPA, 1994; KEILLOR, 2007). Outros trabalhos disponíveis na literatura relatam diferentes tipos de tratamento de remediação de ambientes aquáticos eutrofizados recuperados utilizando tecnologias de não-remoção (COOKE *et al.*, 1993; XU *et al.*, 2008; SMELTZER, 1990; FOY, 1986), incluindo o tratamento químico com sais de alumínio ou ferro e injeções de nitrato (RIPL, 1976; JEPPESEN *et al.*, 2005).

Com a aplicação de nitrato de cálcio num lago eutrofizados da Suécia RIPL (1976) obteve resultados positivos. Dez anos após o tratamento, o lago ainda mantinha suas condições oxidadas (DEGASPERI *et al.*, 1993).

A quantidade de nitrato de cálcio utilizado nos ensaios em microcosmos foi de 141 g N m^{-2} , o que corresponde a $1.189 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O m}^{-2}$. Atualmente, o valor do nitrato de cálcio comercial, utilizado como fertilizante de solos, é de cerca de R\$ 28,00 (25 kg do produto), quando adquirido em pouca quantidade. Nessas condições, o valor gasto na compra de nitrato de cálcio para aplicação em toda extensão da Represa de Ibirité seria de R\$ 3,7 milhões.

No entanto, algumas considerações devem ser feitas. Segundo COOKE *et al.* (1993), os custos envolvidos na compra do nitrato de cálcio corresponde a no máximo 15% do total dos gastos financeiros envolvidos neste tipo de tratamento, totalizando R\$ 24,7 mi para a remediação de toda a represa.

A logística de aplicação é bastante complexa, pois é feita diretamente nos sedimentos e requer mão-de-obra qualificada para a operação do equipamento (FIGURA 8.1).

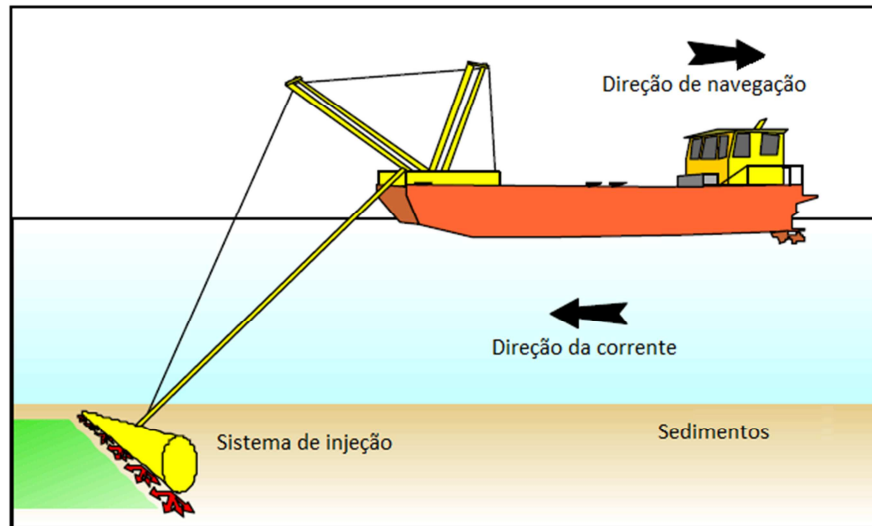


FIGURA 8.1- Equipamento para aplicação direta de nitrato de cálcio nos sedimentos. (Fonte: <http://www.oceta.on.ca/profiles/limnofix/list.html>).

O tratamento com *Phoslock*TM por sua vez, é uma opção relativamente nova e, portanto há poucos trabalhos na literatura sobre sua eficiência em longo prazo. Houve uma significativa redução na concentração de ortofosfato com a aplicação desse produto no Lago Silbersee na Alemanha, mantendo-se por dois após a aplicação (INSTITUT DR NOWAK, 2008).

O cálculo da quantidade de *Phoslock*TM que deve ser aplicado na represa deve considerar o balanço de massas de ortofosfato presente na coluna de água e água intersticial dos sedimentos, bem como o P presente nos sedimentos. Assim, considerando os mesmos valores de concentração de P utilizados nos cálculos dos ensaios em microcosmos e um volume útil da represa de $21,2 \times 10^6 \text{ m}^3$ (MOZETO, 2003), o estoque de P na represa seria de aproximadamente 20 t de P. Como indicado pelos fabricantes, a recomendação geral para aplicação de *Phoslock*TM é de 1P: 100 *Phoslock*TM, portanto, a quantidade de produto necessária para imobilizar o P estimado para todo reservatório seria de 2.000 t. Atualmente, no Brasil, o valor aproximado de 1 t *Phoslock*TM é de R\$ 7.000,00 de acordo com o fabricante, o que resultaria em um gasto de R\$14 milhões relativos somente à compra do produto.

A aplicação do *Phoslock*TM, no entanto, é bastante simples, pois é aplicada uma suspensão do produto diretamente na superfície da água (FIGURA 8.2), diminuindo significativamente os custos desta operação quando comparada com a do nitrato. O custo aproximado de aplicação desse produto é de

aproximadamente R\$200-300 por tonelada de *Phoslock™*, totalizando R\$14,6 mi para a remediação de toda a represa.

De acordo com MOZETO *et al.* (2012) não seria necessário tratar a represa inteira, pois em algumas áreas o fluxo de nutrientes é baixo ou invertido, ou seja, os sedimentos são sumidouros dessas espécies invés de fontes, o que tornaria mais barato o tratamento em escala real.



FIGURA 8.2- Aplicação de *Phoslock™* (Fonte: www.phoslock.com.au).

9- Conclusões

Como as principais características do tratamento dos sedimentos com solução de nitrato de cálcio tem-se a (i) oxidação superficial dos sedimentos superficiais que propiciou o aumento do potencial redox, (ii) a redução da concentração de ortofosfato na coluna de água em um nível de 72% e (iii) o expressivo abatimento dos fluxos de nutrientes e metais dos sedimentos para a coluna de água da represa contida nos mesocosmos.

O tratamento com adição de suspensão de *Phoslock™* causou (i) a limpeza da coluna de água que pode se notada até visualmente quando se comparou a coluna de águas dos mesocosmos tratados com a água da represa (controle externo), (ii) a redução da concentração de ortofosfato na coluna de água de 82% e (iii) o abatimento dos fluxos de metais e nutrientes dos sedimentos para a coluna de água. No momento da aplicação o *Phoslock™* houve um grande aumento inicial nos valores de turbidez, devido ao próprio processo da adição da suspensão do produto, mas que em apenas 6 horas após a adição, a coluna de água retornou à condição inicial.

A conclusão principal e geral deste trabalho é que tanto a adição de nitrato de cálcio, quanto a aplicação de *Phoslock™* foram bastante eficazes na

remoção do ortofostado presente na coluna de água e água intersticial dos sedimentos e a conseqüente fixação desta forma de nutriente na superfície da coluna sedimentar. A adição de suspensão de *Phoslock*TM removeu, quase que de imediato, os íons ortofosfato presentes na coluna de água da represa contida nos mesocosmos.

Como o objetivo específico deste projeto era avaliar o efeito dos tratamentos em questão sobre os fluxos de metais e nutrientes, pode-se concluir que os valores obtidos para o abatimento de tais fluxos mostraram-se bastante expressivos e relevantes caso seja considerada a remediação da represa. Esses valores variaram em torno de 90% para os nutrientes, e em torno de 50% para os metais.

Com base apenas nos resultados apresentados nesse trabalho pode-se dizer que a tecnologia de adição de solução de nitrato de cálcio apresentou expressivos valores de abatimento de ortofosfato da coluna de água e de fluxo e, que tal tecnologia, corresponde, praticamente, à metade do custo de remediação se comparado com o *Phoslock*TM.

No entanto, a decisão da remediação total ou parcial (prioritariamente em certas áreas onde os fluxos de nutrientes dos sedimentos para a água sejam mais significativos) da represa depende de um amplo conjunto de resultados a serem obtidos em experimentos similares aos realizados neste trabalho, mas com duração mais estendida, onde uma sistemática avaliação ecotoxicológica seja efetuada e os custos que serão despendidos para os diferentes tratamentos sejam criticamente computados.

Referências

- AFSAR, A; GROVES, S. **Eco-toxicity Assessment of Phoslock®**. Austrália: Phoslock Water Solutions Limited, 2009. Report Number TR 022/09. Disponível em: <<http://www.phoslock.com.au/docs2/24.%20Eco-toxicity%20Assessment%20Report-May%202010-Final.pdf>>. Acessado em: 06 jan. 2012.
- APHA. **Standard Methods** for the examination of water and wastewater. 20. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Association, 1998.
- AZEVEDO, S. M. F. O. **Avaliação de processos alternativos para manejo de florações de cianobactérias e cianotoxinas em ambientes aquáticos**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008. 49 p. Relatório Técnico 2 do Projeto Ibirité.
- BABIN, J.; KAU, P. & CHAN, L. *In situ* sediment treatment to control odours and enhance biological breakdown of organic matter in Shing Mun river, the Hong Kong special administration region. In: 2th International Symposium on Contaminates Sediments, 2003, Quebec, Canada. **Resumos...** Quebec: 2003.
- BARBOSA, F. A. R. **A qualidade ambiental das sub-bacias dos ribeirões Ibirité e Pintados: uma proposta de gestão integrada do reservatório de Ibirité, município de Ibirité, MG**. Belo Horizonte: UFMG, 2009. 227 p. Relatório Técnico do Projeto Ibirité.
- BARBOSA, F. A. R. **Padrões de estratificação térmica/química e suas implicações para a estrutura da comunidade bentônica, qualidade da água e conservação da Represa Ibirité, MG**. Belo Horizonte: UFMG, 2003. Relatório Final do Projeto Ibirité.
- BISWAS, J. K. *et al.* Bioturbation potential of chironomid larvae for the sediment-water phosphorus exchange in simulated pond systems of varied nutrient enrichment. **Ecol. Eng.** v. 35, n. 10, p. 1444-1453, 2009.
- CALLISTO, M. *et al.* Malacological assessment and natural infestation of *Biomphalaria straminea* (DUNKER, 1848) by *Schistosoma mansoni* (SAMBON, 1907) and *Chaetogaster limnaei* (K. VON BAER, 1827) in an urban eutrophic watershed. **Braz. J. Biol.**, v. 65, n. 2, p. 1, 2005.
- CARMOUZE, J. P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas**. São Paulo: Fapesp, Edgard Blücher Ed., 1994, p. 253.
- CARPENTER, S. R. *et al.* Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecol. Appl.**, v. 8, n. 3, p 559-568, 1998.
- CHAPMAN, P. M.; ANDERSON, J. A decision-making framework for sediment contamination. **Integrated Environ. Assess Manag.**, v.1 n. 3, p. 163-173, 2005.
- COOKE, G.D. *et al.* Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes. **Hydrobiologia**, v. 253, n. 1-3, p. 323-335, 1993.
- DAVISON, W. Iron and manganese in lakes. **Earth-Sci. Rev.**, v. 34, n. 2, p. 119-163, 1993.

DEGASPERI, C.L. *et al.* Alum and Nitrate as Controls of Short-Term Anaerobic Sediment Phosphorus Release: An *in vitro* comparison. **Lake and Reservoir Management**, v. 8, p. 49-59, 1993.

DOUGLAS, G. B.; ADENEY, J. A.; ROBB M. S. A novel technique for reducing bioavailable phosphorus in water and sediments. In: INTERNATIONAL ASSOCIATION WATER QUALITY CONFERENCE ON DIFFUSE POLLUTION, 1999, Perth. **Resumos...** Perth: 1999.

DOYLE, J. D.; PARSONS; S. A. Struvite formation, control and recovery. **Wat. Res.**, v. 36, p. 3925-3940, 2002.

FARIA, L. C.; PASQUINI, C. Flow-injection determination of inorganic forms of nitrogen by gas-diffusion and conductimetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 245, p. 183-190, 1991.

FIRSCHING, F. H. Solubility products of the trivalent rare-earth arsenates. **J. Chem. Eng. Data**, v. 37, n. 4, p. 497-499, 1992.

FOY, R. H. Suppression of phosphorus release from lake sediments by addition of nitrate. **Wat. Res.**, v. 20, n. 11, p. 1345-1351, 1986.

GARCIA, F. C. *et al.* Water quality of an urban reservoir subjected to periodic applications of copper sulfate: the case of Ibirité reservoir, southeast Brazil. **Acta Limnol. Bras.**, v. 21, n. 2, p. 235-243, 2009.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 6. ed, v. 1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

HUSZAR, V. L. M. *et al.* Subsídios para compreensão sobre a limitação de nutrientes ao crescimento do fitoplâncton e do perifíton em ecossistemas continentais lênticos do Brasil. In: ROLDAM, F.; CESAR, D.; MARINHO, M. **Lições de limnologia: fronteiras conceituais**. São Carlos: RiMa Editora, 2005. p. 243-260.

INSTITUT DR NOWAK, Relatório sobre aplicação de **Phoslock® no Silbersee**. Austrália: 2008. p. 7. Relatório preparado para Phoslock Water Solutions Ltd.

JANKE, H. *et al.* Avaliação ecotoxicológica dos sedimentos eutrofizados da Represa Ibirité (Betim, MG-Brasil) tratados com adição de nitrato em microcosmos. In: SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY IN LATIN AMERICA, 9., 2009, Lima. **Resumos...** Lima: 2009.

JANKE, H. *et al.* Assessment of the acute toxicity of eutrophic sediments after the addition of calcium nitrate (Ibirité reservoir, Minas Gerais-SE Brazil): initial laboratory experiments. **Braz. J. Biol.**, v. 71, n. 4, p. 903-914, 2011.

JEPPESEN, E. *et al.* Lake restoration and biomanipulation in temperate lakes: relevance for subtropical and tropical lakes. In: Reddy, M. V. **Tropical eutrophic lakes: their restoration and management**. Science Publishers, 2008. p. 331-359.

JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. **Limnol. Oceanogr.**, v. 39, n. 5, p. 1141-1154, 1994.

KEILLOR, P. Deciding about sediment remediation. A step-by-step guide to making the decisions. University of Wisconsin Sea Grant Institute, 2007. 71p.

LERAT, Y; LASSERRE P.; CORRE, P. L. Seasonal changes in pore water concentrations of nutrients and their diffusive fluxes at the sediment-water interface. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.**, v. 135, n. 2, p.135-160, 1990.

LERMAN, A. Chemical exchange across sediment-water interface. **Ann. Rev. Earth Planet Sci.**, v. 6, p. 281-303, 1978.

LI, Y.-H.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 38, p. 703-714, 1974.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. 844 p.

MARSDEN, M. W. Lake restoration by reducing external phosphorus loading: the influence of sediment phosphorus release. **Freshwater Biol.**, v. 21. n. 2, p. 139-162, 1989.

MCAULIFFE, T. F. *et al.* Nitrate applications to control phosphorus release from sediments of a shallow eutrophic estuary: an experimental evaluation. **Mar. Freshwater Res.** V. 49, p. 463-473, 1998.

MORAIS, S. S. *et al.* Diversity of larvae of littoral Chironomidae (Diptera: Insecta) and their role as bioindicators in urban reservoirs of different trophic levels. **Braz. J. Biol.**, v. 70, n. 4, p. 995-1004, 2010.

MORENO, P.; CALLISTO M. Benthic macroinvertebrates in the watershed of an urban reservoir in southeastern Brazil. **Hydrobiologia**, v. 560, n. 1, p. 311-321, 2006.

MORTIMER, C. H. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes (Part I and II). **J. Ecol.**, v. 29, n. 2, p. 280-329, 1941.

MOZETO, A. A. **Aditivos de recursos: determinação da batimetria da represa Ibirité e da vazão e cargas de nutrientes e metais/metaloídes dos cursos d'água afluentes-REGAP/Petrobras**. São Carlos: UFSCar, 2004. 50 p. Relatório do Projeto Ibirité à Petrobras.

MOZETO, A. A. **Confirmação de diagnóstico ambiental da represa Ibirité**. São Carlos: UFSCar, 2008. 87 p. Relatório 2 da Fase II do Projeto Ibirité à Petrobras.

MOZETO, A. A. *et al.* **Avaliação da qualidade e remediação de sedimentos da Represa Ibirité (REGAP-Petrobras)**. São Carlos: UFSCar, 2009. 49 p. Relatório 05 do Projeto Ibirité à Petrobras.

MOZETO, A. A. *et al.* Eutrofização da represa Ibirité e seus tributários (REGAP/Petrobras, Betim-MG): avaliação sazonal de cargas de nutrientes e metais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE LIMNOLOGIA, 10., 2005, Ilhéus, Bahia. **Anais...** Ilhéus: 2005.

MOZETO, A. A. **Parte I: Biodisponibilidade e Toxicidade de Contaminantes da Represa do Ibirité (MG). Parte II: Origem e Geocronologia de Sedimentos da**

Represa do Ibirité (MG). São Carlos: UFSCar, 2003. 116 p. Relatório No. 6 – Relatório Final do Projeto Ibirité à Petrobras.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; NASCIMENTO, M. R. L. Fontes, partição, biodisponibilidade e toxicidade de metais/metaloídes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e alifáticos dos sedimentos da represa Ibirité-REGAP-Petrobras e seus tributários (Betim, MG-Brasil). In: SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY IN LATIN AMERICA SETAC LA, 7., 2005, Santiago, Chile. **Anais...** Santiago: 2005.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). **Sci. Total Environ.**, v. 266, p. 135-142, 2001.

MOZETO, A. A.; SOARES, A. Determinação de fluxos de nutrientes e outras espécies químicas na interface sedimento-água de ambientes aquáticos lênticos e límnicos. In: MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce.** São Carlos: Cubo Editora, 2006. p. 61-69.

MOZETO, A. A.; ZAGATTO, P. A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações.** São Carlos: Editora Rima, 2006. p. 15-38.

MOZETO, A. A. *et al.* External versus internal loads of nutrients of an urban eutrophic tropical reservoir (Southeastern Brazil). **Journal of Environmental Science and Engineering B 1** (2012). IN PRESS.

MUDROCK, A.; MACKNIGHT, S. D. Introduction. In: _____. **Handbook of techniques for aquatic sediments sampling.** Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. p. 1-3.

MURPHY, T.P. *et al.* Review of emerging issues in sediment treatment. **Aquat. Ecosys. Health and Manage.**, v. 2, p. 419, 1999.

PETERSON, S. A. *et al.* **Nutrient inactivation as a lake restoration procedure: laboratory investigations.** Corvallis: National Environmental Research Center (USEPA), 1974. Report EPA-660/3-74-032.

POCOCK, G. **Phosphorus limitation as a method of cyanobacterial bloom control.** 2009. Doctoral Thesis- Departament of Microbiology and Plant Pathology, University of Petroria, Petroria, 2009. Disponível em: <<http://upetd.up.ac.za/thesis/available/etd-05302009-120841>>. Acessado em: 06 jan. 2012.

PORTELA, C. M. S.; ARENZON, A.; RAYA-RODRIGUEZ; M. T. Avaliação ecotoxicológica do sedimento do Arroio Sapucaia, RS, Brasil, através de ensaios de toxicidade utilizando diferentes amostradores e organismos-teste. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 1, n. 2, p. 119-122, 2006.

RAND, G. M.; WELLS, P. G.; MCCARTY, L. S. Introduction to aquatic toxicology. In: RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment.** Washington: Taylor & Francis, 1995. p. 3-67.

REBOUÇAS, A. C. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras Editora, 1999. p. 1-37.

RIPL, W. Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate: a new lake restoration method. **Ambio**, v. 5, n. 3, p. 132-135, 1976.

SANTOS-ECHEANDIA *et al.* Pore water geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). **Mar. Chem.**, v. 117, p. 77–87, 2009.

SÃO PAULO. Secretária do Meio Ambiente. **Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2004. (Série Relatórios).

SILVÉRIO, P. F.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. Valores-guia de qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metaloides. In: MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. p. 70-89.

SMELTZER, E. A successful alum/aluminate treatment of Lake Morey, Vermont. **Lake Reservoir Manage.**, v. 6, n. 1, p. 9, 1990.

SMITH L. K.; FISHER, T. R. Nutrient fluxes and sediment oxygen demand associated with the sediment-water interface of two aquatic environments. In: HATCHER, K. J. **Sediment oxygen demand: processes, modeling and measurement**. Athens, GA: Institute of Natural Resources; University of Georgia, 1986. p. 343-366.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic chemistry. In: _____. **Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons Inc.; Wiley-Interscience Publication, 1996. p. 1022.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física: Mecânica, Oscilações e Ondas, Termodinâmica**. 5 ed., v. 1, São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.

ULLMAN, W. J.; ALLER, R. C. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. **Limnol. Oceanogr.**, v. 27, n. 3, p. 552-556, 1982.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. Coordenação Especial para o Meio Ambiente. Unidade de gestão de resíduos. **Normas de procedimentos para segregação, identificação, acondicionamento e coleta de resíduos químicos**. 2001. Disponível em: <[http://www.ufscar.br/~ugr/Norma%20UGR%20-%20NR%2001\(1\).pdf](http://www.ufscar.br/~ugr/Norma%20UGR%20-%20NR%2001(1).pdf)>. Acessado em: 12 jan. 2012.

USEPA – United States Environmental Protection Agency, ARCS. **Remediation Guidance Document**. EPA 905-B94-003. Great Lakes National Program Office, 1994.

USEPA– United States Environmental Protection Agency. **Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites**. EPA-540-R-05-012. 2005.

VACCARI, D. A.; STROM, P. F.; ALLEMAN, J. E. **Environmental biology for engineers and scientists**. New York: Wiley-Interscience, 2006. 931 p.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed., São Paulo: Mestre Jou, 1981.

XU, H.; ZHANG, J.; GAO, Y. Experiment study on the removal of phosphorus in eutrophic water bodies by the utilization of mineral calcite. **Earth Sci. Front.**, v. 15, n. 4, p. 138, 2008.

WAUER, G. *et al.* P-immobilization and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron. **Limnologica**, v. 35, p. 102-108, 2005.

YAMADA, T. M. **Aplicação de nitrato de cálcio e de Phoslock™ na remediação dos sedimentos eutrofizados da Represa Ibirité (Ibirité/Sarzedo, MG): experimentos em laboratório**. 2010. Tese de doutorado - Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, 2010.

YAMADA, T. M. *et al.* Effects of nitrate addition on P retention in na eutrophic reservoir. In: AQUATIC TOXICITY WORKSHOP, 36., 2009, La Malbaie, Québec. **Resumos...** , La Malbaie: 2009. p. 109. Disponível em: <http://www.atw.ca/site_pages/2009/abstract_book_2009.pdf> Acessado em: 06 jan. 2012.

APÊNDICE I

TABELA I- Pontos amostrados na pré-coleta e suas respectivas concentrações de ortofosfato determinadas na água de coluna e água intersticial (sedimento).

Ponto	Matriz	P-PO ₄ ⁻³ (µg L ⁻¹)**
P1	Água de coluna (Interface)	1,48
	Água intersticial (sedimentos)	2,97
P2	Água de coluna (Interface)	1,63
	Água intersticial (sedimentos)	3,12
P3	Água de coluna (Interface)	1,18
	Água intersticial (sedimentos)	8,94
P4	Água de coluna (Interface)	0,73
	Água intersticial (sedimentos)	6,10
P5	Água de coluna (Interface)	0,73
	Água intersticial (sedimentos)	3,72
P6	Água de coluna (Interface)	0,88
	Água intersticial (sedimentos)	5,21
P7	Água de coluna (Interface)	4,16
	Água intersticial (sedimentos)	4,61
P8	Água de coluna (Interface)	3,72
	Água intersticial (sedimentos)	9,99
P9	Água de coluna (Interface)	4,01
	Água intersticial (sedimentos)	1,48
P10	Água de coluna (Interface)	1,63
	Água intersticial (sedimentos)	1,48
P11	Água de coluna (Interface)	1,03
	Água intersticial (sedimentos)	49,09
P12	Água de coluna (Interface)	17,60
	Água intersticial (sedimentos)	5,66

*Amostras de água de coluna- Branco 1= 0,027

**Amostras de água intersticial- Branco 2= 0,025

APÊNDICE II

TABELA II- Limites de quantificação (LQ) dos métodos utilizados na determinação de nutrientes nas amostras de água.

Análise	LQ (mg L ⁻¹)
N-NO ₃ ⁻	0,50
N-amoniacal	0,25
P- PO ₄ ⁻³	2,5*

* Resultado expresso em µg L⁻¹

TABELA III- Limites de quantificação e métodos analíticos utilizados na determinação de metais, semimetais e não-metais nas amostras de água (mg L⁻¹).

Analito	Método Analítico ¹	Limite de Quantificação
Pb	GFAAS	0,001
Cu	GFAAS	0,004
Ni	GFAAS	0,005
Mn	ICP OES	0,005
Zn	ICP OES	0,02
Fe	ICP OES	0,04
La	ICP OES	0,05
Al	ICP OES	0,1

¹Métodos:

GFAAS: Espectrofotometria de Absorção Atômica com forno de Grafite

ICP OES: Espectrometria de Emissão por Plasma Acoplado Indutivamente

APÊNDICE III

Todos os resultados das tabelas abaixo estão expressos em mg L⁻¹, e os limites de quantificação são provenientes da TABELA III do Apêndice II.

TABELA IV- Concentração dos metais Al, Zn, Pb, Cu, Ni e La para o controle.

Profundidade (cm)	Al	Zn	Pb	Cu	Ni	La
5	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
0	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
-5	<0,1	<0,02	0,0016	<0,004	<0,005	<0,05
-10	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
-15	<0,1	<0,02	<0,001	0,0062	<0,005	<0,05
-20	<0,1	<0,02	<0,001	0,0061	<0,005	<0,05
-25	<0,1	<0,02	<0,001	0,0066	0,0064	<0,05
-30	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05

TABELA V- Concentração dos metais Al, Zn, Pb, Cu, Ni e La para o tratamento com adição de *Phoslock*TM.

Profundidade (cm)	Al	Zn	Pb	Cu	Ni	La
5	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
0	0,11	<0,02	<0,001	<0,004	0,0060	<0,05
-5	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	0,056
-10	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	0,056
-15	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	0,078
-20	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	0,0060	<0,005
-25	0,13	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	0,085
-30	0,11	<0,02	<0,001	0,0047	<0,005	0,060

TABELA IV- Concentração dos metais Al, Zn, Pb, Cu, Ni e La para o tratamento com adição de nitrato de cálcio.

Profundidade (cm)	Al	Zn	Pb	Cu	Ni	La
5	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
0	<0,01	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
-5	0,12	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
-10	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	0,078
-15	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	0,059
-20	<0,1	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	0,073
-25	0,13	<0,02	<0,001	<0,004	<0,005	<0,05
-30	<0,1	<0,02	0,0010	<0,004	<0,005	0,058