

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

**Decomposição anaeróbia de *Hedychium coronarium* J. Koenig e
Urochloa subquadripara (Trin.) R.D. Webster em meios com Zn
e Pb.**

Marcel Loyo Moitas

São Carlos, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

**Decomposição anaeróbia de *Hedychium coronarium* J. Koenig e
Urochloa subquadripara (Trin.) R.D. Webster em meios com Zn
e Pb.**

Marcel Loyo Moitas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ecologia.

São Carlos, 2014

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

M715da Moitas, Marcel Loyo.
Decomposição anaeróbia de *Hedychium coronarium* J. Koenig e *Urochloa subquadripa* (Trin.) R.D. Webster em meios com Zn e Pb / Marcel Loyo Moitas. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
89 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Metais. 2. Macrófitas aquáticas. 3. Zinco. 4. Chumbo. 5. Mineralização. I. Título.

CDD: 549.23 (20ª)

MARCEL LOYO MOITAS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 22 de agosto de 2014

BANCA EXAMINADORA

Presidente



Prof. Dra. Marcela Bianchessi da Cunha Santino
(Orientadora)

1º Examinador



Prof. Dr. Irineu Bianchini Júnior
PPGERN/UFSCar

2º Examinador



Prof. Dr. Donato Seiji Abe
IIE/São Carlos-SP

A Deus, por toda ajuda e sabedoria

À Sheiva, por todo o apoio e amor

Aos meus pais, por todo amor e paciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda sabedoria e conhecimento nesse período, em que tantas respostas para tanta coisa dependeram só de mim.

Aos meus pais, João e Rosana, pelo apoio, pelo amor incondicional, por nunca deixarem faltar nada.

À minha namorada, Sheiva, pelo amor e apoio incondicionais há anos.

À minha irmã Maíra, por todo apoio e amor em tantas conversas.

À professora Dr.^a Marcela Bianchessi da Cunha Santino pelas orientações, conselhos e paciência durante esse longo período.

Ao professor Dr. Irineu Bianchini Júnior, por toda ajuda e sugestões dadas ao trabalho.

Aos meus grandes amigos Argos, Brayan, Danilo, Flávia, Foka e Mari, pelas risadas, debates, discussões, diversão, cafés e apoio durante tanto tempo, será difícil formar turma tão boa!

Aos meus amigos Guilherme Pavan, João Pedro, Chicão e Lucas Ferro, pelo Rock n' roll vivo nesses anos (Rep.tiles).

Aos amigos Wagner Chiba e Luizinho pela ajuda nas coletas e pelas risadas durante as mesmas.

Ao PPGERN e ao Departamento de Hidrobiologia pela infraestrutura e recursos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida (processo 132878/2012-7).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Metais essenciais a plantas e animais segundo Alloway (2013).....	4
Tabela 2: Uso mundial de chumbo e zinco refinados - 1000 ton (Fonte: ILZSG).	9
Tabela 3: Descrição dos tratamentos (temperatura e adição de sais) aos quais os bioensaios foram submetidos em duas temperaturas: 15 e 25° C	19
Tabela 4: Concentração de Pb e Zn na água da represa do Fazzari e nos tecidos de <i>H. coronarium</i>	27
Tabela 5: Parâmetros cinéticos do decaimento do COP dos detritos de <i>Hedychium coronarium</i>	288
Tabela 6: Valores <i>p</i> da comparação entre os diferentes tratamentos em <i>H. coronarium</i> (teste de Kruskal-Wallis seguido do teste de comparações múltiplas de Dunn) em 15°C e 25°C.	30
Tabela 7: Valores de Q ₁₀ obtidos do rendimento da decomposição dos detritos de <i>Hedychium coronarium</i>	35
Tabela 8: Concentração de Pb e Zn na água da represa do Espreado e nos tecidos de <i>U. subquadripara</i>	42
Tabela 9: Parâmetros cinéticos do decaimento do COP dos detritos de <i>Urochloa subquadripara</i>	43
Tabela 10: Valores <i>p</i> da comparação entre os diferentes tratamentos em <i>U. subquadripara</i> (teste de Kruskal-Wallis seguido do teste de comparações múltiplas de Dunn) em 15°C e 25°C.	49
Tabela 11: Coeficiente de determinação entre os dados de carbono inorgânico observado (CM) e previstos pelo modelo matemático (IN)..	50
Tabela 12: Valores de Q ₁₀ obtidos do rendimento da decomposição dos detritos de <i>U. subquadripara</i>	50
Tabela 13: Teor (%) de fibras nos tecidos de <i>H. coronarium</i>	88
Tabela 14: Teor (%) de fibras nos tecidos de <i>U. subquadripara</i>	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva dose-resposta para elementos traço essenciais e não essenciais na produtividade de plantas (modificado de ALLOWAY, 2008).	5
Figura 2: Principais fontes de metais e vias de entrada nos corpos d'água (Gonçalves, 2008).	7
Figura 3: Margem da represa Fazzari no campus da UFSCar (São Carlos, SP) tomada por <i>H. coronarium</i> (foto: Marcel Loyo Moitas).	10
Figura 4: Margem da represa do córrego do Espraiado, situada no Parque Ecológico Dr. Antonio Teixeira Vianna (foto: Marcel Loyo Moitas).	11
Figura 5: Locais de coleta das macrófitas. Represa Fazzari, onde foi coletada <i>H. coronarium</i> . Represa do córrego do Espraiado, na qual foi coletada <i>U. subquadripa</i>	14
Figura 6: Área de coleta - Represa Fazzari.	15
Figura 7: Área de coleta - Represa do córrego do Espraiado	16
Figura 8: Modelo cinético conceitual com as diferentes rotas de mineralização do carbono ao longo da decomposição de macrófitas aquáticas. Em que: COP_{LS} = carbono orgânico particulado de natureza lábil/solúvel; k_T = coeficiente global de perda de massa de COP_{LS} ($k_1 + k_2$); k_1 = coeficiente de mineralização do carbono lábil (COP_L); k_2 = coeficiente de lixiviação do carbono solúvel (COP_S); k_3 = coeficiente de mineralização do carbono orgânico dissolvido (COD); COP_R = carbono orgânico particulado refratário; k_4 = coeficiente de mineralização do carbono orgânico refratário (COP_R); IN_1 = rota de mineralização do carbono lábil; IN_2 = rota de mineralização do COD; IN_3 = rota de mineralização do COP_R (modificado de BIANCHINI JR.; CUNHA-SANTINO, 2005). ..	22
Figura 9: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de <i>H. coronarium</i> a 15°C. .	32
Figura 10: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de <i>H. coronarium</i> a 25°C.	33
Figura 11: Correlação entre COD e carbono liberado dos detritos de <i>H. coronarium</i>	34
Figura 12: Variação temporal da razão E4/E6 da fração dissolvida de <i>H. coronarium</i> para os diferentes tratamentos.	36
Figura 13: Variação temporal do pH da fração dissolvida de <i>H. coronarium</i> nos diferentes tratamentos.	39
Figura 14: Variação temporal da condutividade elétrica da fração dissolvida de <i>H. coronarium</i> nos diferentes tratamentos.	40
Figura 15: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de <i>U. subquadripa</i> a 15°C.	45
Figura 16: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de <i>U. subquadripa</i> a 25°C.	46
Figura 17: Dinâmica temporal das razões E4/E6 da fração dissolvida de <i>U. subquadripa</i> nos diferentes tratamentos.	52
Figura 18: Variação temporal do pH da fração dissolvida de <i>U. subquadripa</i> nos diferentes tratamentos.	53
Figura 19: Variação temporal da condutividade elétrica da fração dissolvida de <i>U. subquadripa</i> nos diferentes tratamentos.	54

LISTA DE ABREVIATURAS

COP = Carbono orgânico particulado

COD = Carbono orgânico dissolvido

CM = Carbono mineralizado

IN = Carbono inorgânico obtido pelo modelo adotado

C1 = Tratamento controle 1

C2 = Tratamento controle 2 (com adição nitrato na concentração de $181,5\text{mg.L}^{-1}$)

Pb6 = Tratamento com adição de chumbo na concentração de $6,0\text{ mg.L}^{-1}$

Pb06 = Tratamento com adição de chumbo na concentração de $0,06\text{ mg.L}^{-1}$

Zn95 = Tratamento com adição de zinco na concentração de $95,3\text{ mg.L}^{-1}$

Zn2 = Tratamento com adição de chumbo na concentração de $2,0\text{ mg.L}^{-1}$

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito do Zn e Pb sobre a decomposição anaeróbia de duas macrófitas aquáticas. Para tanto foram realizados bioensaios utilizando fragmentos de *Hedychium coronarium* e *Urochloa subquadriflora*, coletadas respectivamente nas represas do Fazzari e do Espirado (São Carlos, SP, Brasil). A cinética de decomposição dos detritos foi acompanhada por 100 dias, juntamente com a variação temporal do pH, condutividade elétrica e razão E4/E6. Esse procedimento foi realizado com 6 tratamentos diferentes: C1 (controle), C2 (controle com adição de KNO₃), Zn95 (95,3 mg.L⁻¹), Zn2 (2,0 mg.L⁻¹), Pb6 (6,0 mg.L⁻¹) e Pb06 (0,06 mg.L⁻¹). Os tratamentos foram mantidos a 15°C e 25°C com o objetivo de discutir o efeito da temperatura sobre a decomposição. As cinéticas do carbono orgânico e inorgânico em cada tratamento foram parametrizadas por modelos matemáticos. Para *H. coronarium* observou-se que os metais reduziram a velocidade de decaimento do carbono orgânico, o que foi representado pela redução dos coeficientes k_T e k_4 . O tratamento com a maior concentração de zinco (Zn95) teve destaque por ter proporcionado decréscimos pequenos na quantidade de carbono orgânico particulado (COP) ao longo do período experimental. Os detritos de *H. coronarium* não foram mineralizados, inclusive nos tratamentos controle, o que pode estar associado a efeitos antimicrobianos dessa espécie. O decaimento do COP e aumento do carbono orgânico dissolvido (COD) estiveram provavelmente associados a microrganismos fermentadores. Embora o modelo de duplo decaimento tenha se ajustado bem à dinâmica do COP, a não ocorrência de mineralização não permitiu ajuste das demais equações que integram o modelo adotado. Para *U. subquadriflora* os metais atuaram tanto no sentido de diminuir quanto de aumentar a velocidade de decaimento do carbono orgânico refratário, refletindo valores de k_4 menores ou maiores em relação aos controles. Essas diferenças estão provavelmente relacionadas a interações dos metais com os detritos e/ou substâncias húmicas, alterando a concentração biodisponível aos organismos heterotróficos. O tratamento Zn95 ainda influenciou negativamente o processo de mineralização, demonstrando a capacidade do zinco em atuar de maneira independente nos processos de decaimento e mineralização do carbono orgânico. De maneira geral o modelo proposto representou a dinâmica de decomposição de *U. subquadriflora*. A temperatura mostrou correlação positiva com o decaimento e mineralização do carbono orgânico em ambas as plantas. Concluiu-se que os metais Zn e Pb são capazes de atuar como funções de força no processo de decomposição anaeróbia, inibindo ou reduzindo a atividade heterotrófica; que o zinco pode atuar de maneira independente sobre os processos de decaimento do COP e de mineralização; que os efeitos destes metais foram diferentes para cada espécie, e que a adsorção dos mesmos aos detritos e substâncias húmicas são fatores que provavelmente condicionam o papel destes contaminantes como funções de força do processo de decomposição.

Palavras-chave: metais; modelo matemático; mineralização; macrófitas aquáticas.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the role of Zn and Pb in the anaerobic decomposition of aquatic macrophytes. Considering this purpose, bioassays with *Hedychium coronarium* and *Urochloa subquadrifida* from Fazzari and Espraiado lagoons (São Carlos, SP, Brazil) were performed in laboratory. The kinetics of macrophytes detritus decompositions was conducted during 100 days. The pH, electrical conductivity and ratio E4/E6 was measured along this period. This procedure was carried under 6 experimental conditions: C1 (control), C2 (control plus KNO₃), Zn95 (95.3 mg.L⁻¹), Zn2 (2.0 mg.L⁻¹), Pb6 (6.0 mg.L⁻¹) and Pb06 (0.06 mg.L⁻¹). Each of these conditions was also tested under two temperatures (15°C and 25°C) with the aim of evaluate the seasonality effect on the process. The organic and inorganic carbon data was fit to a kinetics model. Zinc and lead concentrations decreased the rate of particulate organic carbon loss of *H. coronarium*, which was observed by lower k_4 and k_T values. The highest zinc concentration performed the most aggressive effect causing very little loss of particulate organic carbon. Also mineralization of *H. coronarium* did not occur in any of the experimental conditions including control (C1), which can be associated with antimicrobial effect of some natural products in the plant. The COP loss and the COD increase were possibly related to fermentative microorganisms. The organic carbon breakdown was the only process represented by the mathematical model adopted. Zinc and lead concentrations decreased or increased *U. subquadrifida* refractory organic carbon loss (k_4) depending on condition. These differences are probably related to interactions of metals with the macrophyte detritus and humic substances produced along the process, changing thus the bioavailability of metals for heterotrophic microorganisms. Also, the highest zinc concentration condition (Zn95) had a negative effect on mineralization of *U. subquadrifida*, showing that metal can affect mineralization and organic carbon decay independently. Overall, the kinetic model used represented the decomposition dynamics of *U. subquadrifida*. The temperature showed a positive correlation with both plants detritus breakdown. We conclude the Zn and Pb can play a driving force role on the anaerobic decomposition of macrophytes, reducing or inhibiting heterotrophic activity. Also, we conclude that Zn and Pb had different effects for *H. coronarium* and *U. subquadrifida*. Zinc showed independent effect on mineralization and POC breakdown processes. Finally, metals adsorption on detritus and humic substances are processes that determine its influence on decomposition.

Keywords: metals; mathematical models; mineralization; aquatic macrophytes.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Hipótese e objetivos	8
2. Material e Métodos	9
2.1 Considerações sobre as espécies de macrófitas utilizadas nos experimentos	9
2.2 Local de estudo e amostragem de água e das macrófitas aquáticas	11
2.3 Bioensaios anaeróbios	17
2.3.1 Montagem das câmaras de decomposição	18
2.3.2 Condições experimentais dos bioensaios: tratamentos	19
2.3.3 Abertura das câmaras de decomposição e fracionamento do conteúdo em COP e COD	20
2.3.4 Modelagem matemática	21
2.3.5. Tempo de meia-vida.....	24
2.3.6 Avaliação do efeito da temperatura.....	24
2.3.7 Análise estatística.....	24
2.3.8 Razão E4/E6.....	25
2.3.9 Condutividade elétrica e pH.....	25
2.3.10 Análise de metais	26
2.3.11 Análise de fibras dos fragmentos das macrófitas	26
3. Resultados.....	27
3.1 <i>Hedychium coronarium</i>	27
3.1.1 Concentração de metais.....	27
3.1.2 Parâmetros cinéticos e efeito do Zn e do Pb	27
3.1.3 Q ₁₀	34
3.1.4 Razão E4/E6.....	35
3.1.5 Condutividade e pH.....	37
3.2 <i>Urochloa subquadripara</i>	42
3.2.1 Concentração de metais.....	42
3.2.2 Parâmetros cinéticos.....	42
3.2.3 Q ₁₀	50
3.2.4 E4/E6.....	51
3.2.5 pH e condutividade elétrica.....	51
4. Discussão.....	55
5. Conclusão.....	68
6. Referências Bibliográficas.....	69

7. Apêndices	88
7.1 Concentração de fibras em <i>H. coronarium</i>	88
7.2 Concentração de fibras em <i>U. subquadripa</i>	89

1. Introdução

Do ponto de vista sistêmico, a decomposição apresenta papel importante por ser responsável pela ciclagem do carbono orgânico e de nutrientes contidos na necromassa (animal e vegetal). É o processo antagônico à fotossíntese, no qual o carbono orgânico retorna à forma mineral, podendo novamente ser utilizado para síntese de moléculas importantes à manutenção da vida. O balanço entre as velocidades de produção e decomposição é importante para o conhecimento do metabolismo e do funcionamento da biosfera (ODUM, 2004).

Nos ecossistemas aquáticos as comunidades de macrófitas aquáticas podem ser as principais responsáveis pela produtividade primária, especialmente as macrófitas emersas, as quais estão entre as comunidades de maior produtividade nas regiões tropicais (WETZEL, 2001). Em alguns casos, as macrófitas aquáticas podem constituir a principal fonte de matéria orgânica autóctone em regiões litorâneas (PIECZYNSKA, 1993). Além disso, esses vegetais exercem outras diversas e importantes funções ecológicas (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR., 2011).

Com a senescência e morte, as macrófitas liberam para o meio aquático nutrientes na forma dissolvida, como K, Na, P, Mg, C, N, Ca e Fe que são importantes para a própria comunidade de macrófitas e para as comunidades ficoperifítica e planctônica (WETZEL, 2001). Após a morte, esses vegetais passam a prover para o meio aquático matéria orgânica detrital, fonte de nutrientes para a cadeia de detritos (BIANCHINI JR. et al., 2002). Ainda, a atividade da comunidade decompositora sobre os detritos acarreta modificação dos recursos e condições, proporcionando modificações em nichos e sucessões ecológicas importantes no processo de decomposição (ODUM, 2004). Dessa forma, as macrófitas aquáticas exercem importante função na ciclagem de carbono e de outros elementos.

Nos sedimentos de lagos, em situações em que a entrada contínua de detritos orgânicos é elevada, o oxigênio dissolvido é consumido pelos organismos heterotróficos (e.g. fungos, bactérias e protozoários) mais rapidamente do que difundido pela coluna d'água, gerando assim um ambiente anaeróbio, promovendo uma sucessão em que predominam microrganismos que apresentam metabolismo anaeróbio (ODUM, 2004). Como consequência, a ciclagem de carbono e de outros elementos não é interrompida, embora ocorra em uma velocidade mais lenta, caracterizando assim a importância do metabolismo anaeróbio para os ciclos biogeoquímicos.

A decomposição da biomassa vegetal é caracterizada pelo processo de perda de massa, o qual se concretiza basicamente por três processos: (i) a dissolução ou lixiviação, que consiste na solubilização de compostos hidrossolúveis (PARK; CHO, 2003); (ii) fragmentação, que consiste no aumento da superfície de contato do detrito pela ação principalmente de macroinvertebrados (SILVA et al., 2011 a) e (iii) colonização por microrganismos e ação de exoenzimas sobre os detritos - catabolismo (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR., 2006). Tais processos viabilizam a mineralização da matéria orgânica pelos microrganismos decompositores.

A decomposição de um detrito vegetal é usualmente descrita matematicamente tanto por uma função exponencial simples quanto por múltiplas funções exponenciais, podendo ainda haver o emprego de outras funções. A modelagem matemática é utilizada na maioria dos estudos que tratam da ciclagem de elementos em ecossistemas aquáticos (BATTLE; MIHUC, 2000). Esses modelos se diferenciam: (i) pela qualidade do detrito e seu padrão de decaimento, (ii) pelos tipos de funções de força que condicionam o processo de decomposição, (iii) os teores de C e de N dos detritos e (iv) a presença e o papel dos organismos decompositores (COTRUFO et al., 2010).

O processo de decomposição é condicionado por fatores intrínsecos e extrínsecos aos detritos, os quais acabam por alterar a velocidade de perda de massa detrital. Dentre os fatores intrínsecos citam-se: a composição química e morfologia estrutural dos detritos (DINKA; SZABÓ; TÓTH, 2004; SHILLA et al., 2006) e as relações estequiométricas C:N:P (SCOTT et al., 2013). A temperatura (SANGIORGIO et al., 2008), o pH (DANGLES et al., 2004a,b; MERRIX et al., 2006), a presença de aceptores de elétrons (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR., 2002), as concentrações de nutrientes (TONNIN; HEPP, 2011), além de presença ou ausência de oxigênio dissolvido (FONSECA; MARINHO; ESTEVES 2013) são exemplos de fatores extrínsecos que regulam o processo de decomposição. Embora os efeitos destes fatores extrínsecos sobre a decomposição sejam bastante conhecidos, poucos trabalhos foram realizados considerando os efeitos de metais sobre o processo.

A humanidade sempre utilizou metais para fabricar componentes tecnológicos relacionados a diferentes atividades. O Pb foi largamente utilizado na época do Império Romano para manufatura de vários tipos de artefatos domésticos, de moedas, construção de tubos para distribuição de água e até como condimento e conservante de vinhos. No século XX foi amplamente utilizado como aditivo da gasolina, com o objetivo de aumento da octanagem (LEWIS, 2014). O Zn desde muito cedo fora usado para fabricar latão (sendo conhecidos objetos feitos datados de 3000 a.C., encontrados na antiga Babilônia); era também utilizado na forma de óxido de zinco, com finalidade medicinal pelos romanos (IZA, 2014; SCHÖNNENBECK; NEUMANNM, 2013).

Os metais são dotados de propriedades que tornam sua utilização interessante à produção de tecnologia, tais como resistência, maleabilidade, capacidade de condução de calor, de eletricidade e, para alguns metais, propriedades magnéticas (HUDSON, et al., 1999). Por apresentarem tais propriedades, esta classe de elementos químicos é nos dias de

hoje essencial à produção industrial de inúmeros produtos, como ferramentas, aparelhos elétricos, eletroeletrônicos; também, no setor de transportes (automóveis, aviões, estradas de ferro, pontes), de construção civil (casas, edifícios, tubulações), de energia (fabricação de pilhas e baterias; construção de usinas hidrelétricas, termoeleétricas, de energia eólica, construção de plataformas de petróleo, linhas de transmissão).

Do ponto de vista biológico os metais podem ser tanto benéficos como tóxicos aos organismos, dependendo do metal e da concentração do mesmo. Em relação às funções positivas, alguns metais são essenciais às atividades vitais dos organismos, sendo assim denominados micronutrientes. Segundo Alloway (2013), micronutrientes (metais ou não metais) são elementos traço requeridos em pequenas concentrações e que são essenciais ao crescimento e sobrevivência de animais e plantas. A Tabela 1 mostra os principais metais essenciais para as plantas e animais segundo Alloway (2013).

Tabela 1: Metais essenciais a plantas e animais segundo Alloway (2013).

Metal	Plantas	Animais
Co	×*	×**
Cr	-	×
Cu	×	×
Fe	×	×
Mn	×	×
Mo	×	×
Ni	×	-
Zn	×	×

*Nas plantas o Co é essencial às bactérias fixadoras de nitrogênio que habitam as raízes das leguminosas e ** Nos animais o Co é essencial apenas aos ruminantes.

Fageria (2009) definiu micronutriente como essencial para as plantas quando o mesmo encontra-se envolvido no metabolismo, não puder ser substituído por outros elementos e, em sua ausência, o organismo é incapaz de completar seu ciclo de vida.

A essencialidade e toxicidade (tanto dos metais essenciais quanto não essenciais) dependem da concentração disponível às células dos organismos (APPENROTH, 2010). Em relação aos metais essenciais, tanto baixas como altas concentrações podem causar prejuízos ao organismo. Em relação aos não essenciais, são indiferentes até certa concentração, a partir da qual se tornam tóxicos, como mostra a Figura 1.

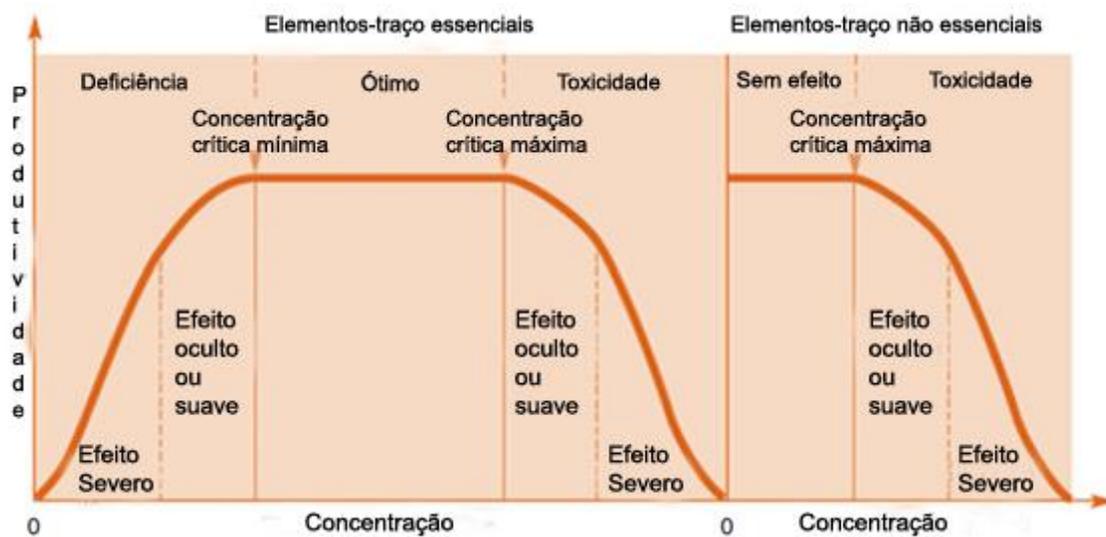


Figura 1: Curva dose-resposta para elementos traço essenciais e não essenciais na produtividade de plantas (modificado de ALLOWAY, 2008).

Nesse sentido, a presença dos metais pode subsidiar uma condição capaz de interferir no crescimento, sobrevivência e reprodução dos seres vivos (BEGON; THOUSAND; HARPER, 2006).

Em geral os metais aparecem em baixas concentrações na crosta terrestre, sendo denominados metais ou elementos traço (BAIRD, 1998), embora existam regiões que apresentem maior concentração desses elementos devido à composição geológica diferente.

Nos ambientes aquáticos os metais encontrados podem ser provenientes de fontes naturais (intemperismo geológico de solos e rochas) e de fontes antrópicas (EBRAHIMPOUR; MUSHRIFAH, 2008). O trabalho de Gonçalves (2008) fornece uma

revisão bibliográfica sobre a chegada desses elementos aos corpos d'água. De maneira geral, os metais nos corpos d'água podem vir de fontes pontuais ou fontes difusas. Dentre as fontes pontuais têm-se as indústrias, atividades de mineração, efluentes domésticos, telhados e fachadas (os quais acumulam metais provenientes de deposição atmosférica, que são carregados por escoamento da água das chuvas para os corpos aquáticos). Dentre as fontes difusas estão: a deposição atmosférica (especialmente em áreas de poluição atmosférica, decorrente da queima de combustíveis), escoamento superficial em áreas agrícolas (que utilizam agrotóxicos), estradas e veículos (sendo o desgaste de pneus, rodas, rolamentos, freios e do pavimento fontes de metais, carregados posteriormente por águas de chuva), drenagem urbana, áreas de despejo de resíduos sólidos, cemitérios e do próprio solo (GONÇALVES, 2008). O resumo das fontes de metais é apresentado na Figura 2.

A toxicidade dos metais é determinada pela avidéz com que esses elementos tendem a se ligar às moléculas da biomassa viva (STERRITT; LESTER, 1979). Os efeitos dos metais sobre diferentes organismos, inclusive bactérias, foram relatados em diversos estudos (TAVARES; CARVALHO, 1992; SADLER; TRUDINGER, 1967; WEN-XIONG, 2013). Embora as bactérias sejam agentes importantes na determinação da forma e distribuição de metais no ambiente, realizando a maior parte das modificações, ativações e desintoxicações (SAXENA; HOWARD, 1977), esses organismos estão susceptíveis aos efeitos tóxicos destes elementos (STERRITT; LESTER, 1979). Uma característica comum do efeito de concentrações subletais de metais sobre bactérias é o retardo no início do crescimento. Baixas concentrações de metais podem ter efeito sobre o balanço de espécies de bactérias, podendo alterar de maneira drástica as características metabólicas destas populações (STERRITT; LESTER, 1979).

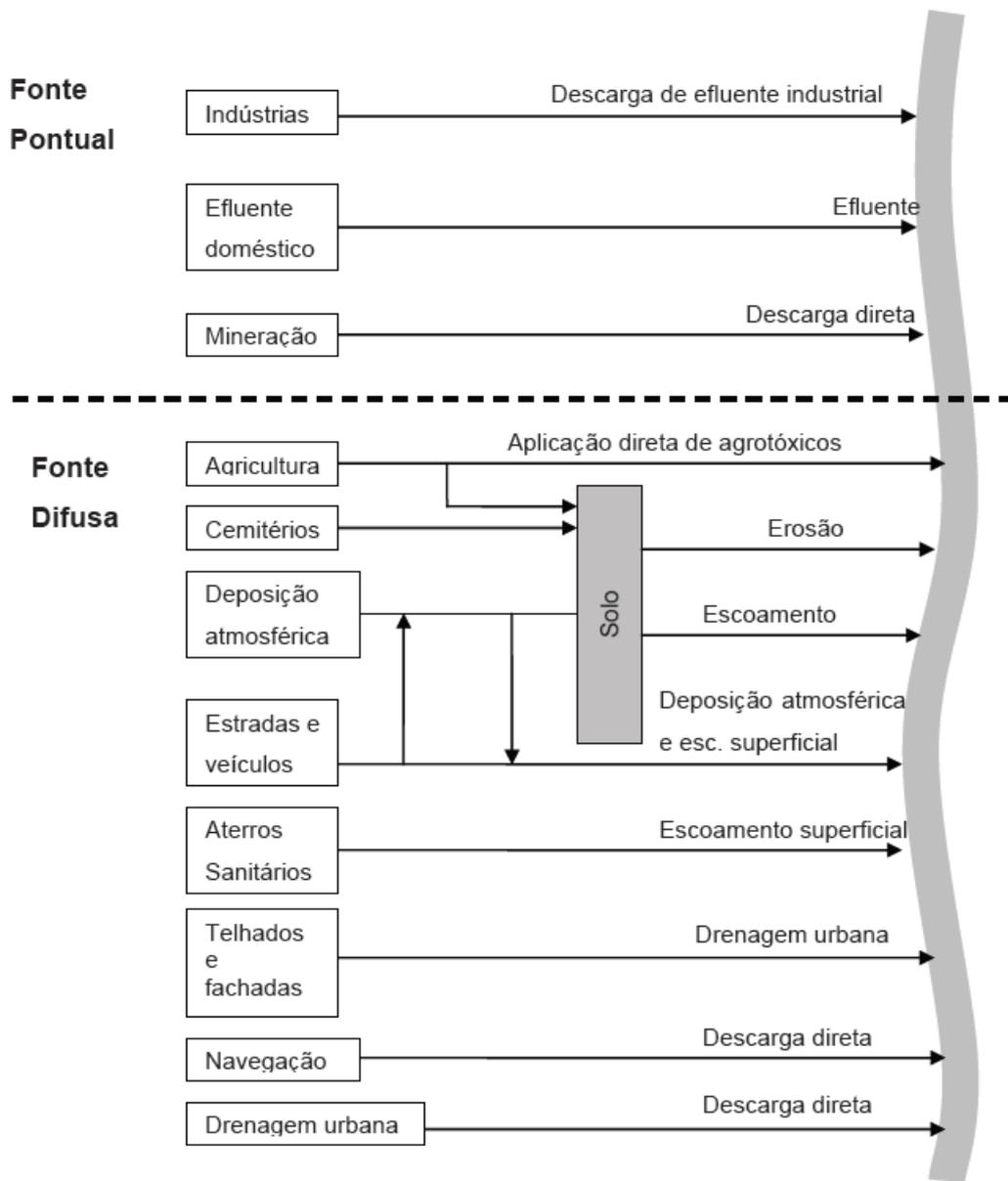


Figura 2: Principais fontes de metais e vias de entrada nos corpos d'água (Gonçalves, 2008).

Os metais presentes nos ecossistemas aquáticos, tanto em baixas quanto em elevadas concentrações, são capazes de limitar ou inibir o crescimento de fitoplâncton (SUNDA, 1994), o que provavelmente afeta a produção primária destes sistemas. Existem estudos sobre a influência de metais na decomposição de detritos terrestres (COTRUFO et al., 1995). Quanto às macrófitas aquáticas, existem estudos sobre a capacidade de bioacumulação de metais em seus tecidos (NAQVI; RIZVI, 2000); indicando as

capacidades de bioacumulação de diversos metais por parte de espécies flutuantes, submersas e anfíbias/emergentes (DHIR, 2013). Esse tipo de metabolismo tem fomentado estudos acerca de fitorremediação no sentido de descontaminação de ambientes e tratamento de resíduos.

1.1 Hipótese e objetivos

Se por um lado existem vários estudos sobre a bioacumulação de metais em macrófitas aquáticas, poucos trabalhos foram feitos considerando a influência destes contaminantes sobre a decomposição. Dessa forma, a hipótese que permeou o presente estudo foi a de que concentrações elevadas de metais inibem a atividade heterotrófica dos decompositores, afetando dessa forma a perda de massa dos detritos vegetais ao longo da decomposição.

Nesse sentido, o objetivo do presente estudo foi avaliar os efeitos de diferentes concentrações de Zn e Pb sobre os parâmetros cinéticos obtidos pela modelagem matemática da decomposição anaeróbia (decaimento do carbono orgânico particulado – COP) de duas espécies de macrófitas aquáticas: *Hedychium coronarium* e *Urochloa subquadrifera*.

A escolha dessas espécies de macrófitas aquáticas se deu pela baixa quantidade de estudos sobre sua decomposição.

A escolha do Pb e do Zn se deu por duas razões. Primeiramente pelo fato desses metais serem altamente utilizados em atividades humanas (como mostra a Tabela 2), sendo comuns em efluentes industriais e em outras fontes de contaminação antrópicas (GONÇALVES, 2006).

Tabela 2: Uso mundial de chumbo e zinco refinados - 1000 ton (Fonte: ILZSG).

Ano	2009	2010	2011	2012	2013
Pb	9242	9812	10441	10481	11211
Zn	10914	12649	12699	12387	12971

Em segundo lugar, pelo fato de o Zn e o Pb serem dois dos metais com menor eficiência de remoção pela técnica de precipitação por adição de sulfeto (ECKENFELDER, 2000). Do ponto de vista biológico, o Pb e o Zn caracterizam-se, respectivamente, como não essencial e essencial (ALLOWAY, 2013).

2. Material e Métodos

2.1 Considerações sobre as espécies de macrófitas utilizadas nos experimentos

Hedychium coronarium J. Koenig: Apresenta nome vernacular de lírio-do-brejo, (KISSMANN; GROTH, 1991; MACEDO, 1997). Conhecido também como *Hedychium coronarium* var. *Baimao* Z.Y. Zhu, *Hedychium coronarium* var. *Chrysoleucum* Bak., *Hedychium spicatum* Buch.-Ham. ex Sm., *Hedychium spicatum* Lodd. (TROPICOS, 2013). É uma monocotiledônea da família Zingiberacea, apresentando caule herbáceo cilíndrico e folhas coriáceas lanceoladas. Essa espécie é uma macrófita aquática anfíbia nativa da região do Himalaia, na Ásia tropical (MACEDO, 1997; PIO CORRÊA, 1984), ocorrendo nas Américas como uma espécie introduzida, em um transecto que vai desde os Estados Unidos até a Argentina. No Brasil é comum em toda a zona litorânea (KISSMANN; GROTH, 1991), sendo também comumente encontrada em regiões de brejo (LORENZI; SOUZA, 2001; COUTO; CORDEIRO, 2005).



Figura 3: Margem da represa Fazzari no campus da UFSCar (São Carlos, SP) tomada por *H. coronarium* (foto: Marcel Loyo Moitas).

Urochloa subquadrifida (Trin.) R.D. Webster: Conhecida popularmente como braquiária tropical (TEUTON et al., 2004). Também catalogada como *Brachiaria distachya* (L.) Stapf, *Brachiaria hybrida* Basappa & Muniy., *Brachiaria miliiformis* (J. Presl) Chase, *Brachiaria subquadrifida* Stehlé, *Brachiaria subquadrifida* (Trin.) Hitchc., *Brachiaria subquadrifida* var. *miliiformis* (J. Presl) S.L. Chen & Y.X. Jin, *Panicum miliiforme* J. Presl, *Panicum radicans* Llanos, *Panicum subquadrifidum* Trin. (TROPICOS, 2013). Essa braquiária é uma Poaceae africana de caule e raízes flutuantes, folhas emergentes, com grande biomassa em lagos e reservatórios. Caracteriza-se como uma planta daninha perene e estolonífera que se reproduz facilmente por meios vegetativos e de baixa eficiência de reprodução por sementes (LORENZI, 1991; ROCHE;

MENÉNDEZ; HERNÁNDEZ, 1990). Devido à capacidade de resistir a longos períodos de seca, de germinar em baixas intensidades luminosas e ocorrer em bancos de elevada biomassa reduzindo a diversidade de espécies e funcional de macrófitas nativas, comprometendo também os usos múltiplos da água, esta espécie é extremamente competitiva e caracterizada como invasora, sendo por tais características a espécie mais preocupante no que tange à conservação dos ecossistemas aquáticos atualmente no país (THOMAZ et al., 2011). Devido a esses aspectos, aliados à dificuldade do controle destas populações, essa espécie é tida como uma das prioritárias para o estabelecimento de programas de controle de macrófitas (CAVENAGHI et al., 2003).

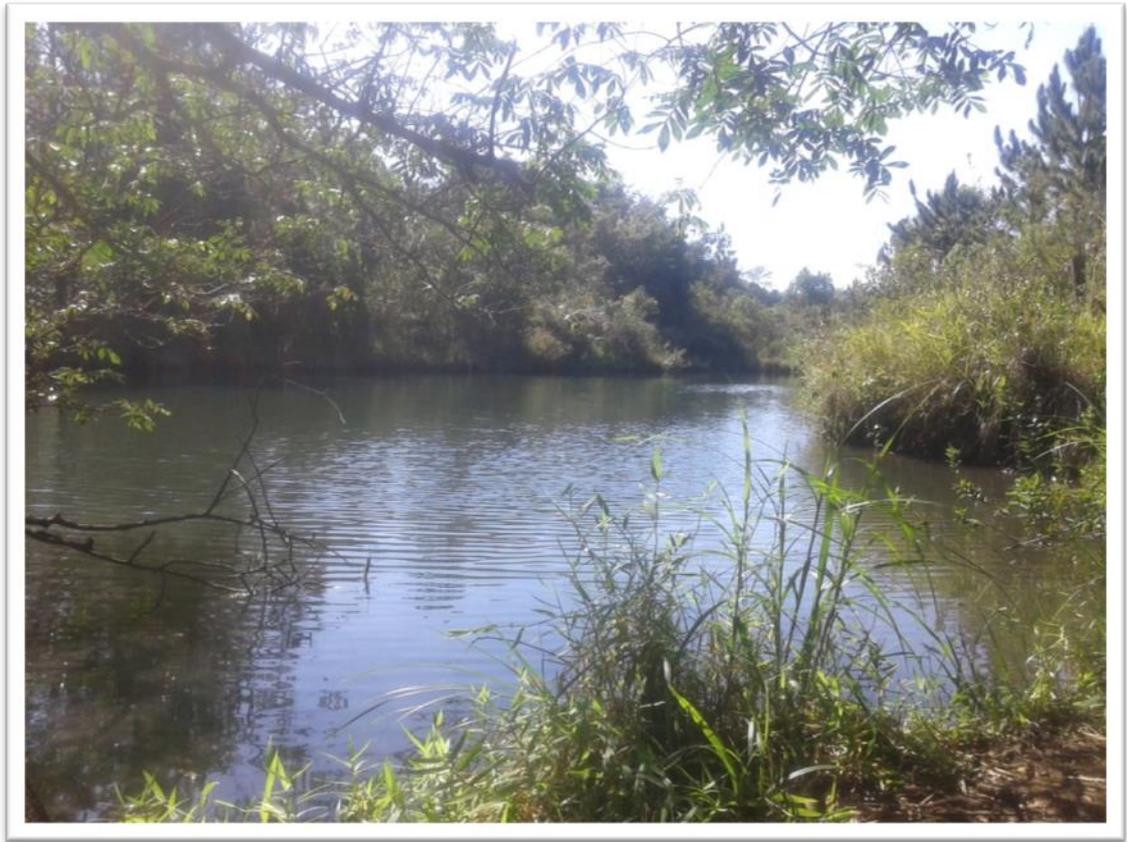


Figura 4: Margem da represa do córrego do Espriado, situada no Parque Ecológico Dr. Antonio Teixeira Vianna (foto: Marcel Loyo Moitas).

2.2 Local de estudo e amostragem de água e das macrófitas aquáticas

As coletas de *H. coronarium* e *U. subquadripara* foram realizadas nas regiões litorâneas de represas de dois córregos (Fazzari e Espraiado, respectivamente) afluentes do rio Monjolinho, o qual dá nome à bacia hidrográfica em que a área de estudo se situa. O rio Monjolinho drena grande parte do município de São Carlos e integra, por sua vez, a bacia do rio Jacaré-Guaçu, um dos mais importantes afluentes do rio Tietê (SÉ, 1992).

Ambas as represas se encontram em áreas de preservação permanente. A represa do Fazzari está situada em uma área não urbanizada dentro do *campus* da UFSCar com vegetação de cerrado *stricto sensu* (SIQUEIRA; TRIVINHO-STRIXINO, 2007; FUZZARI, 2006). O córrego e represas do Espraiado fazem parte de um fragmento de floresta sazonal semi-decídua no bioma cerrado, contido na área do *campus* da UFSCar (SABBAG; ZINA, 2011).

O clima da região apresenta duas estações bem definidas: inverno seco (que vai de abril a setembro) e verão chuvoso (outubro a março) (SABBAG; ZINA, 2011). O cerrado apresenta latossolo vermelho amarelo álico, profundo, arenoso e com saturação de alumínio superior a 50% (PAESE, 1997). Esse ambiente se trata de um Cerrado em processo de regeneração apresentando fitofisionomia *stricto sensu*.

Amostras de caules e folhas de *H. coronarium* foram coletadas manualmente na região litorânea da represa do Fazzari (Figura 3) (23K 201.738 UTM 7.567.523). Esse ambiente foi formado em 1978 pelo represamento do córrego do Fazzari. O entorno é provido de vegetação ripária de Cerrado, porém, uma das margens vem sendo tomada pela espécie invasora *H. coronarium*. A represa é rasa e de pequenas dimensões ($Z_{m\acute{e}dia} = 1,5$ m, $Z_{m\acute{a}x} = 4,0$ m, $L_{m\acute{a}x} = 99$ m e volume = 20.014 m²) (STRIXINO e TRIVINHO-STRIXINO, 1989; ALBUQUERQUE, 1990). Apresenta águas ácidas (pH 4,0 a 6,4), baixa condutividade ($< 9,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), concentrações de oxigênio dissolvido variando de 5,1 a 7,3

mg.L⁻¹, concentrações de P-total variando de 7,5 a 25,8 µg.L⁻¹ e de N-total 679,9 µg.L⁻¹ (LUCINDA, 2007).

As amostras de *U. subquadripa* foram coletadas na região litorânea da represa formada pela barragem do córrego Espraiado (Figura 4) (23K 204.575 UTM 7.563.434). O córrego do Espraiado nasce em uma região de serra próxima ao *campus* da UFSCar e tem um longo trecho que atravessa a área do Parque Ecológico Dr. Antonio Teixeira Vianna (BAIO, 2009). Um levantamento limnológico caracterizou suas águas como ácidas (pH = 5,7), com condutividade elétrica baixa (variação: 7,3 a 14,0 µS.cm⁻¹), baixa turbidez (média: 4,7 UNT) e concentrações moderadas de oxigênio dissolvido (5,70 mg.L⁻¹). As concentrações de nutrientes são elevadas (482,7 µg.L⁻¹ para o N-total e 45,4 µg.L⁻¹ para o P-total; CUNHA-SANTINO; FUSHITA; BIANCHINI JR., submetido).

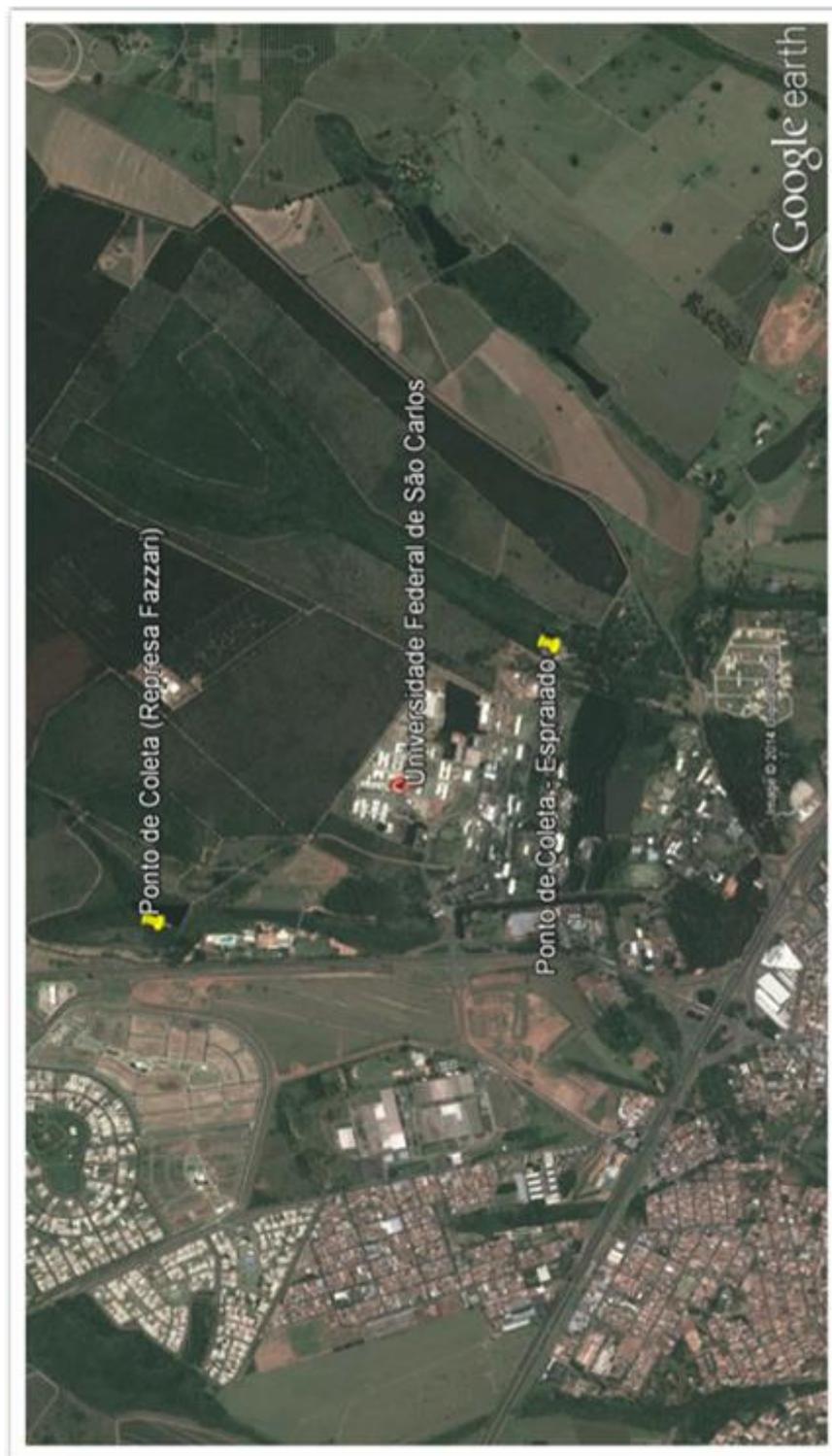


Figura 5: Locais de coleta das macrófitas. Represa Fazzari, onde foi coletada *H. coronarium*. Represa do córrego do Espraiado, na qual foi coletada *U. subquadripara*.



Figura 6: Área de coleta - Represa Fazzari.

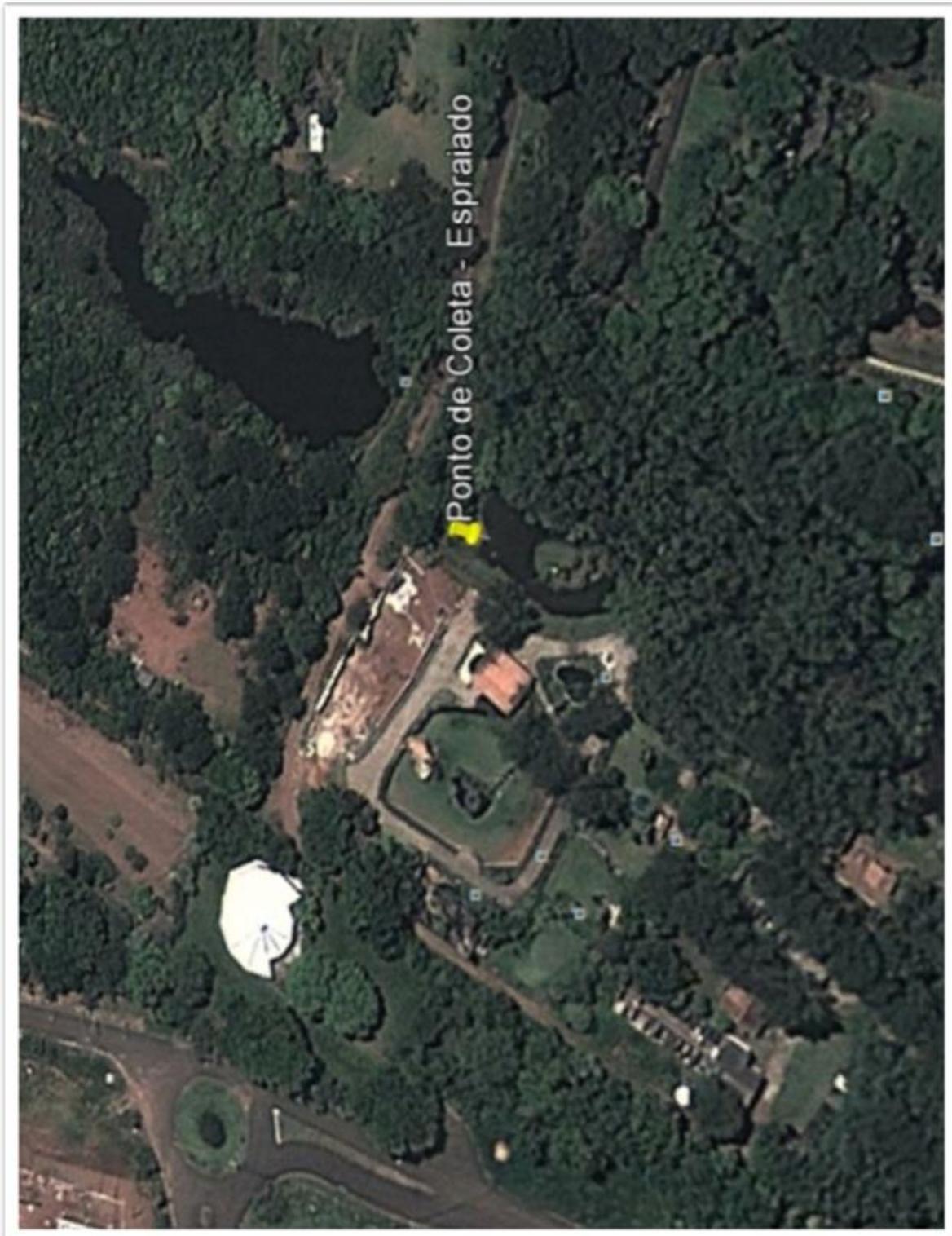


Figura 7: Área de coleta - Represa do córrego do Espraiado

Após a coleta, as macrófitas foram levadas ao laboratório, onde foram lavadas com água corrente limpa, fragmentadas e, posteriormente, secas em estufa com circulação forçada (marca Nova Ética, modelo 400D) a 40°C até atingirem massa constante.

Para a montagem das câmaras de decomposição foram também coletadas amostras de água da subsuperfície (Z: 15 cm) na região litorânea dos mesmos locais de coleta das amostras de plantas. As amostras de água foram acondicionadas em frascos de polietileno e, em seguida foram homogeneizadas. Em laboratório, essas amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (marca Sartorius, diâmetro de poro 0,45 µm).

Em cada ambiente de estudo, juntamente com a coleta de água, também foram coletadas amostras de sedimento. Este foi armazenado e mantido com água das respectivas represas em frascos de polietileno e sem oxigenação para serem posteriormente utilizados como fonte de inóculo. Os bioensaios foram preparados com amostra de planta e água do local de coleta, acrescido de inóculo (ca. 10 ml).

2.3 Bioensaios anaeróbios

A realização de bioensaios consiste em um método que simula o processo de perda de massa, que ocorre ao longo da decomposição, em laboratório. Embora não seja quantificada ou qualificada a microbiota decompositora, a abordagem utilizada nesse estudo considera o modelo tipo caixa preta, pois envolve a determinação da atividade heterotrófica dessa comunidade por meio da avaliação dos componentes de entrada (quantidade de carbono inicial) e saída (carbono remanescente particulado, carbono dissolvido e carbono mineralizado) ao longo do tempo, bem como o acompanhamento de variáveis físicas e químicas no tempo. Dessa forma, os bioensaios fornecem uma medida indireta da capacidade heterotrófica no processo de decomposição.

Considerando que na preparação dos bioensaios, as amostras de água das incubações apresentassem as concentrações máximas de oxigênio dissolvido ($[OD]_{sat} = 9,10$ e $7,46 \text{ mg.L}^{-1}$ a 15 e 25 °C, respectivamente; altitude: 850 m), o consumo médio e o coeficiente médio de desoxigenação devidos à decomposição aeróbia de macrófitas ($OC_{max} = 328 \text{ mg O.g}^{-1}$ massa seca e $kd = 0,041 \text{ dia}^{-1}$; BIANCHINI JR. et al., 2011) foi possível calcular que a anaerobiose foi estabelecida nas incubações entre ca. 1h e 40 min e 2h após a adição das amostras dos fragmentos de macrófitas.

2.3.1 Montagem das câmaras de decomposição

Individualmente, para cada espécie, foram montadas câmaras de decomposição contendo fragmentos (comprimento médio: 5,08 cm para *H. coronarium* e 9,17 cm para *U. subquadrifera*) das respectivas macrófitas (massa seca por câmara: 4 g) e amostra de água (400 ml) previamente filtrada em membrana de acetato celulose (marca Sartorius) de diâmetro de poro de $0,45\mu\text{m}$ (volume de água por câmara: 400 ml) em frascos de volume de 450 ml e Φ interno da tampa de 3 cm. Utilizou-se para os bioensaios câmaras de borosilicato, conforme Souza & Derísio (1977) e ABNT (1987) para testes com metais.

Em cada câmara de decomposição foi adicionado ainda 4 ml de inóculo com a finalidade de garantir a presença de microrganismos heterotróficos do ambiente natural nos bioensaios. Dessa forma, cada câmara continha uma proporção de detrito/volume de água de 10 g.L^{-1} , e uma proporção de inóculo/volume de água de 10 mL.L^{-1} .

Por fim, os frascos foram fechados e mantidos no escuro, em anaerobiose sob 15° e 25° C. Estas temperaturas correspondem aos valores registrados nesses corpos d'água nas estações de inverno e verão, respectivamente (FUZZARI, 2006).

2.3.2 Condições experimentais dos bioensaios: tratamentos

Cada espécie (*H. coronarium* e *U. subquadrifera*) foi submetida ao processo de decomposição anaeróbia sob diferentes tratamentos (réplicas = 3 para cada tratamento), os quais envolveram adição de sais de Zn, Pb e K em diferentes concentrações. As condições ensaiadas para cada tratamento estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3: Descrição dos tratamentos (temperatura e adição de sais) aos quais os bioensaios foram submetidos em duas temperaturas: 15 e 25° C.

Identificação	Descrição da câmara de decomposição
Zn95	Com adição de nitrato de zinco (95,3 mg Zn.L ⁻¹)
Zn2	Com adição de nitrato de zinco (2,0 mg Zn.L ⁻¹)
Pb6	Com adição de nitrato de chumbo (6,0 mg Pb.L ⁻¹)
Pb06	Com adição de nitrato de chumbo (0,06 mgPb.L ⁻¹)
C2	Com adição de nitrato de potássio (181,5 mg NO ₃ .L ⁻¹)
C1	Sem adição de sal de nitrato

As concentrações dos sais de Zn e Pb (Tabela 3) utilizadas nos bioensaios foram escolhidas por serem reportadas como tóxicas (AZABOU; MECHICHI; SAYADI, 2007) e acima do considerado como valor de referência para a qualidade do ambiente e para a saúde humana (ATSDR, 2007a; ATSDR, 2007b). Os bioensaios sem adição de sais foram utilizados como controle (C1). Foram escolhidos os sais de nitrato pelo fato do nitrato de chumbo ser um dos poucos sais deste metal solúvel em água. Haletos, fluoreto sulfeto e sulfato de chumbo são sais insolúveis (SILVA; MARTINS; ANDRADE, 2004). Embora efeitos tóxicos de sais estejam predominantemente ligados aos cátions (McCARTY e McKINNEY, 1961), o íon nitrato é capaz de influenciar o processo de decomposição. Em condições anaeróbias o nitrato pode participar de diferentes rotas metabólicas, como redução assimiladora, redução desassimiladora e desnitrificação, atuando neste último caso

como acceptor de elétrons da respiração anaeróbia (ZUMFT, 1997). Sobre a decomposição, o nitrato pode atuar de maneira a aumentar a velocidade de perda de massa dos detritos (LEMOS, 1995). Considerando esses possíveis efeitos, foi preparado um segundo controle (C2), ao qual foi adicionado nitrato de potássio (114,43 mg de K e 181,5 mg de NO₃ por litro). Este sal foi escolhido pelo fato de o potássio ser um elemento comum às atividades celulares. Há poucas referências na literatura sobre a toxicidade do íon K⁺ (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Jarrel et al. (1984) descreveram a neutralização do potencial de membrana em bactérias metanogênicas para concentrações do íon acima de 1 M (concentração 340 vezes acima da utilizada no tratamento C2). A concentração do íon nitrato no tratamento C2 é a mesma encontrada no tratamento Zn95, o qual possui a maior concentração de nitrato dentre os tratamentos com metais.

2.3.3 Abertura das câmaras de decomposição e fracionamento do conteúdo em COP e COD

Todos os bioensaios foram mantidos em condições controladas durante 100 dias. Em cada dia amostral (1, 3, 5, 10, 25, 40, 60 e 100 dias após o início do experimento) os conteúdos das incubações foram fracionados em uma fração particulada e outra dissolvida.

Os detritos remanescentes (i.e. fração particulada) foram secos em estufa (marca Nova Ética, modelo 208-1D) a 40°C, tendo suas massas secas quantificadas gravimetricamente em balança analítica (BOECO, modelo BPB 31). Após esse procedimento, os detritos de cada dia amostral foram triturados em moinho de facas (TECNAL, modelo TE-650) e calcinados (mufla EDG, modelo EDGCON 3P) por 1 hora, a 550°C para quantificação do teor de matéria orgânica particulada (MOP). A partir dos valores de massa remanescente e dos respectivos teores de MOP foram calculados seus teores de carbono (na forma de carbono orgânico particulado - COP), obtidos

multiplicando-se a massa de detrito remanescente (livre de cinzas) pelo fator de 0,47 (WETZEL, 2001).

A fração dissolvida foi filtrada em membrana de acetato celulose com diâmetro de poro de 0,45 μm (marca Sartorius) por meio de bomba a vácuo (Fanem, modelo 089 CAL). As concentrações de carbono na fração dissolvida foram quantificadas por meio de analisador de carbono pelo método de combustão e detecção em infravermelho (Shimadzu, modelo TOC-L).

2.3.4 Modelagem matemática

As perdas de massa dos detritos de *H. coronarium* e *U. subquadripa* foram ajustadas ao modelo cinético proposto por Lousier e Parkinson (1976). Esse modelo considera que os detritos de *H. coronarium* e de *U. subquadripa* possuam natureza química heterogênea (Figura 8), apresentando uma fração lábil/solúvel e outra refratária (BERG; McCLAUGHERTY, 2008). A fração lábil/solúvel é constituída de compostos hidrossolúveis e a fração refratária basicamente de fibras (i.e. celulose, hemicelulose e lignina). As perdas de massa de detritos heterogêneos ocorreram por dois caminhos principais: um rápido e outro lento, os quais são matematicamente descritos pela Equação 1.

$$COP = COP_{LS} \times e^{-k_T \times t} + COP_R \times e^{-k_4 \times t} \dots\dots\dots \text{(Eq. 1)}$$

em que:

- COP_{LS} = carbono orgânico particulado lábil/solúvel (%);
- COP_R = carbono orgânico particulado refratário (%);
- e = base logaritmo natural;
- t = tempo (dia);
- k_T = coeficiente de decaimento do COP_{LS} (dia^{-1});
- k_4 = coeficiente de decaimento do COP_R (dia^{-1});

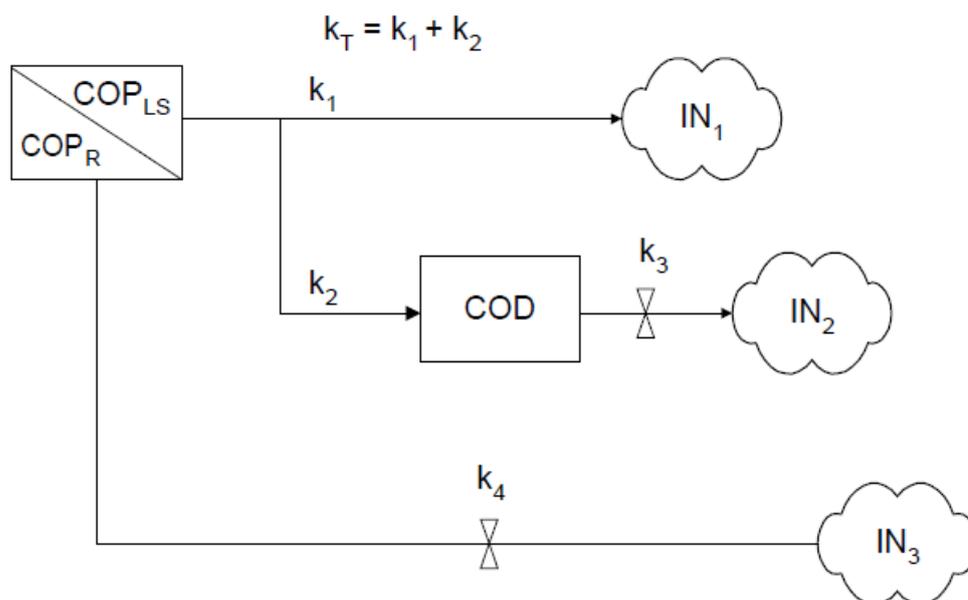


Figura 8: Modelo cinético conceitual com as diferentes rotas de mineralização do carbono ao longo da decomposição de macrófitas aquáticas. Em que: COP_{LS} = carbono orgânico particulado de natureza lábil/solúvel; k_T = coeficiente global de perda de massa de COP_{LS} ($k_1 + k_2$); k_1 = coeficiente de mineralização do carbono lábil (COP_L); k_2 = coeficiente de lixiviação do carbono solúvel (COP_S); k_3 = coeficiente de mineralização do carbono orgânico dissolvido (COD); COP_R = carbono orgânico particulado refratário; k_4 = coeficiente de mineralização do carbono orgânico refratário (COP_R); IN_1 = rota de mineralização do carbono lábil; IN_2 = rota de mineralização do COD; IN_3 = rota de mineralização do COP_R (modificado de BIANCHINI JR.; CUNHA-SANTINO, 2005).

Ainda, o modelo considera que a fração de natureza lábil/solúvel (COP_{LS}) sofra dois processos: oxidação direta e rápida (fração lábil – COP_L), representada pela rota IN_1 ; dissolução (fração solúvel - COP_S), seguida de formação e mineralização do COD (rota IN_2). O k_T representa o coeficiente global de perda de massa da fração lábil/solúvel (soma de k_1 e k_2) e o coeficiente k_3 refere-se à mineralização do COD. A fração refratária (COP_R) é mineralizada pela rota IN_3 , com velocidade de decaimento k_4 .

Para as determinações dos coeficientes de decaimento do COP, bem como dos parâmetros COP_{LS} e COP_R , as variações temporais de perda de massa de cada espécie de macrófita nos diferentes tratamentos foram utilizadas. Admitiu-se ainda que as cinéticas da decomposição dos detritos sejam descritas por equações diferenciais de primeira ordem

(JORGENSEN; FATH, 2011). Assim, a Equação 1 (LOUSIER; PARKINSON, 1976; JENKINSON, 1977) foi selecionada para representar esse processo.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos utilizou-se um método de regressão não linear, o algoritmo iterativo de Levenberg-Marquardt (PRESS et al., 1993).

Admitiu-se também que a Equação 2 (BIANCHINI JR.; CUNHA-SANTINO, 2011) represente a dinâmica do COD. Através deste ajuste foi estimada a quantidade máxima de COP_S (contido em COP_{LS}). A quantidade de carbono lábil (COP_L) foi calculada pela subtração de COP_{LS} (Equação 1) do parâmetro COP_S (o qual corresponde ao valor máximo de COD obtido pelo ajuste).

$$COD = \frac{k_2}{k_T} \times COPLS \times \frac{k_T}{k_3 - k_T} \times (e^{-k_T \times t} - e^{-k_3 \times t}) \dots \dots \dots (Eq. 2)$$

em que:

- COD = carbono orgânico dissolvido;
- k_2 = coeficiente de formação do COD;
- k_3 = coeficiente de mineralização do COD;

Assumiu-se que a mineralização (produção de CM) tenha se dado por três rotas diferentes: IN_1 , IN_2 e IN_3 (BIANCHINI JR., 1997). Referente à fração lábil/solúvel ($COP_{LS} = COP_L + COP_S$), a mineralização pelas rotas IN_1 e IN_2 foram descritas respectivamente pelas Equações 3 e 4.

$$IN1 = COPL \times (1 - e^{-k_T \times t}) \dots \dots \dots (Eq. 3)$$

$$IN2 = COPS \times (1 + \frac{k_3}{k_T - k_3} \times e^{-k_T \times t} + \frac{k_T}{k_3 - k_T} \times e^{-k_3 \times t}) \dots \dots \dots (Eq. 4)$$

A perda da fração refratária do detrito (rota IN_3) foi descrita pela equação 5.

$$In3 = COPR \times (1 - e^{-k_4 \times t}) \dots \dots \dots (Eq. 5)$$

O grau de correspondência entre modelo e os resultados (r^2) foi medido por regressão linear entre os dados de CM gerados pelo modelo parametrizado (soma de IN_1 , IN_2 e IN_3 para cada dia) e aqueles obtidos experimentalmente ($CM = 100 - COP - COD$, para cada dia amostral).

2.3.5. Tempo de meia-vida

Os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) dos processos de decaimento do COP dos detritos de *H. coronarium* e de *U. subquadripara* foram calculados pela Equação 6.

$$t_{1/2} = 0,693/k_{(T \text{ ou } 4)} \dots \dots \dots (Eq. 6)$$

em que:

k = coeficiente de perda de massa (k_T ou k_4).

2.3.6 Avaliação do efeito da temperatura

O efeito da temperatura (15 e 25° C) sobre o decaimento do COP das macrófitas foi avaliado pelo coeficiente Q_{10} . Este parâmetro foi estimado por regressão linear utilizando os valores de rendimento do carbono mineralizado ($CM_t = 100 - COP_t - COD_t$) nas duas temperaturas.

2.3.7 Análise estatística

Os dados de COP remanescente gerados pelo modelo matemático adotado ($n = 100$) sob os diferentes tratamentos foram submetidos ao teste estatístico não-paramétrico de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$) seguido pelo teste de comparações múltiplas de Dunn. A avaliação da normalidade e da homocedasticidade foi realizada aplicando-se os testes de D'Agostino e de Barlett.

2.3.8 Razão E4/E6

A razão E4/E6 é uma razão entre os valores de absorvância de amostras nos comprimentos de onda de 465nm (E4) e 645nm (E6), a qual fornece informação sobre a qualidade das substâncias húmicas (e.g. ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) presentes (RIVEIRO et al., 2004), estando relacionada ao grau de condensação de anéis aromáticos (SAAB; MARTIN-NETO, 2007). Segundo Osborne, Inglet e Reddy (2007), valores de E4/E6 abaixo de 5 indicam predomínio de ácidos húmicos sobre ácidos fúlvicos. A fração dissolvida das incubações (filtrada em membrana de acetato de celulose de diâmetro de poro de 0,45 μm) de todos os tratamentos e em cada dia amostral foi lida em espectrofotômetro (Pharmacia, modelo Ultrospec 2100 pro) nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm para cálculo da razão E4/E6.

2.3.9 Condutividade elétrica e pH

Para a fração dissolvida das incubações (previamente filtrada em membrana de acetato de celulose de diâmetro de poro de 0,45 μm), em todos os tratamentos e em cada dia amostral, foram determinados os valores de condutividade elétrica por condutivímetro (Digimed, modelo DM3), e de pH por potenciometria (Qualxtron, modelo 8010).

2.3.10 Análise de metais

A concentração de Zn e Pb presente na água dos ambientes de coleta (valores de referência) e na biomassa seca de ambas as espécies, antes da realização das incubações, foram realizadas por meio de espectroscopia de absorção atômica norma SMEWW 3111 D (ANDREW; EUGENE; RODGER, et al., 2012).

2.3.11 Análise de fibras dos fragmentos das macrófitas

No sentido de caracterizar a fração refratária do detrito, foi analisado o teor de fibras nas partes das plantas consideradas nos experimentos (folhas e caules de *H. coronarium*; folhas, caules e raízes de *U. subquadripara*) por método baseado na metodologia de Van Soest (SILVA, 1981). Essas análises foram realizadas com detritos do dia 0 (i.e. detritos antes de serem submetidos ao processo de decomposição).

3. Resultados

3.1 *Hedychium coronarium*

3.1.1 Concentração de metais

As concentrações de chumbo e zinco determinadas nas amostras de água da represa Fazzari (sem adição de metais) e nos fragmentos de *H. coronarium* antes do início dos experimentos estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração de Pb e Zn na água da represa do Fazzari e nos tecidos de *H. coronarium*.

	Água (mg.L ⁻¹)	Tecidos de <i>H. coronarium</i> (mg.g ⁻¹)
Pb	0,14	0,0085
Zn	0,33	0,0722

Dessa forma, as concentrações reais de Zn e Pb nos tratamentos foram de: Zn95 = 95,71 mg.L⁻¹; Zn2 = 2,41 mg.L⁻¹; Pb6 = 6,15 mg.L⁻¹; Pb06 = 0,21 mg.L⁻¹. O tratamento que mais sofreu alteração foi o de menor concentração de Pb (Pb06).

3.1.2 Parâmetros cinéticos e efeito do Zn e do Pb

Em ambas as temperaturas, com exceção do tratamento com maior concentração de zinco (Zn95), o decaimento da fração particulada dos detritos (COP) apresentou duas fases (i.e. decaimento bifásico): (i) uma fase com velocidade rápida (até ca. do 5º dia) e (ii) outra com velocidade lenta (a partir do 5º dia até o final do experimento, i.e., 100 dias), que se relaciona com a fração refratária.

Ao final de 100 dias, a menor quantidade de COP remanescente foi observada no tratamento controle 1 (C1) a 25°C (70,33% do carbono inicial). A maior foi observada no tratamento com maior concentração de zinco (Zn95), a 15°C (98,89% do carbono inicial).

A perda de massa do tratamento Zn95 apresentou um comportamento anômalo, com teores de carbono remanescentes muito próximos aos do início do experimento. Essa diferença pôde ser constatada também nos parâmetros cinéticos, os quais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos do decaimento do COP dos detritos de *Hedychium coronarium*.

	Parâmetros	Tratamento					
		C1	C2	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06
15°C	COP _{LS} (%)	9,1	9	8,93	7,8	10,5	8,2
	COD (%)	9,1	9	8,93	7,8	10,5	8,2
	k _T (dia ⁻¹)	1,5	2,23	-	0,53	0,89	2,9
	k ₃ (dia ⁻¹)	0	0	0	0	0	0
	t _{1/2LS} (dia)	0,5	0,31	-	1,3	0,8	0,3
	COP _R (%)	90,9	90,9	91,1	92,2	89,5	91,8
	k ₄ (dia ⁻¹)	0,00188	0,0003	0	0,00145	0,00122	0,0016
	r ²	0,97	0,88	-	0,98	0,98	0,94
	t _{1/2R} (dia)	368	2310	-	477	567	427
25°C	COP _{LS} (%)	12,3	12,3	12,3	12,3	12,7	12,3
	COD (%)	12,3	12,3	12,3	12,3	12,7	12,3
	k _T (dia ⁻¹)	2,4	1,11	-	0,15	0,34	0,35
	k ₃ (dia ⁻¹)	0	0	0,12	0	0	0
	t _{1/2LS} (dia)	0,3	0,7	-	4,6	2	2
	COP _R (%)	87,7	87,7	87,7	87,7	86,7	87,7
	k ₄ (dia ⁻¹)	0,00212	0,00208	0	0,00145	0,00189	0,0024
	r ²	0,97	0,87	-	0,95	0,98	0,94
	t _{1/2R} (dia)	326	332	-	477	366	288

Os coeficientes de determinação (r^2) mostraram a aderência do modelo à variação temporal do COP.

Independentemente da temperatura e da concentração de metais, observou-se que a quantidade de material lábil solúvel (10,72% em média) foi menor que a quantidade de material refratário (89,23% em média). Também se observou que a velocidade de decaimento do COP_{LS} (k_T) é cerca de duas a três ordens de grandeza maior que a velocidade de decaimento do COP_R (k_4).

Em relação ao COP_{LS} , nas diferentes temperaturas, os tratamentos contendo metais diminuíram a velocidade de decaimento k_T (apresentando conseqüentemente tempos de meia vida mais altos) em relação aos controles. A única exceção foi o tratamento com a menor concentração de chumbo a 15°C (Pb06), cujo k_T foi o mais alto (2,90 dia⁻¹).

A velocidade de decaimento do COP_R na presença de metais, de maneira geral, foi menor em relação ao controle1 (C1), sendo a única exceção, o tratamento com a menor concentração de chumbo (Pb06) a 25°C. Como mencionado anteriormente, de todos os tratamentos apenas a concentração maior de zinco (Zn95) apresentou k_4 nulo, não sendo possível a estimativa do tempo de meia vida desse processo.

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis apontou diferenças entre os tratamentos para as duas temperaturas de incubação (Tabela 6).

A 15°C os tratamentos Zn95 e C2 foram diferentes de todos os demais ($p < 0,000001$), sendo essa diferença também evidente ao observarmos os coeficientes k_4 , os quais apresentam valores com ordens de grandeza menores que os demais tratamentos.

Tabela 6: Valores p da comparação entre os diferentes tratamentos em *H. coronarium* (teste de Kruskal-Wallis seguido do teste de comparações múltiplas de Dunn) em 15°C e 25°C.

15°C	C2	C1	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06
C2		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C1	0,000		0,000	0,004	1,000	0,458
Zn95	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000
Zn2	0,000	0,004	0,000		0,308	1,000
Pb6	0,000	1,000	0,000	0,308		1,000
Pb06	0,000	0,458	0,000	1,000	1,000	

25°C	C2	C1	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06
C2		1,000	0,000	0,020	1,000	1,000
C1	1,000		0,000	0,010	1,000	1,000
Zn95	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000
Zn2	0,020	0,010	0,000		0,014	0,000
Pb6	1,000	1,000	0,000	0,014		1,000
Pb06	1,000	1,000	0,000	0,000	1,000	

Os tratamentos Pb6 e Pb06 foram similares entre si e aos tratamentos C1 e Zn2. No entanto, os tratamentos C1 e Zn2 foram diferentes entre si ($p = 0,004$). Nesse último caso os coeficientes k_4 de C1 e Zn2 não apresentaram diferenças da mesma magnitude. Dessa forma, as diferenças estatísticas apontadas não necessariamente remetem a valores discrepantes de k_4 , mas à característica do decaimento do COP. Nesse sentido, Zn95 foi diferente por apresentar valores muito maiores de COP ao longo dos dias; C2, embora tenha apresentado valores de COP similares aos observados em outros tratamentos, apresentou tendência de manter valores semelhantes ao longo de todo o período. O tratamento C1 apresentou valores semelhantes de COP até o 10º dia, os quais decresceram a partir do 25º dia; já no tratamento Zn2 o decaimento do COP foi mais gradual, ou seja, diminuiu a cada dia desde o início.

A 25°C os tratamentos com zinco (Zn95 e Zn2) foram diferentes entre si e em relação a todos os demais ($p < 0,02$). Para esses tratamentos, o parâmetro cinético k_4 foi menor em relação aos demais.

Se por um lado o decaimento do COP foi bem ajustado pelo modelo de duplo decaimento (valores de r^2 variando entre 0,87 a 0,98), a dinâmica do COD, por sua vez, não mostrou a mesma aderência ao ajuste proposto (Equação 2), tendo apresentado valores de r^2 que variaram de 0,01 a 0,56. O balanço de carbono inclui tanto o decaimento do COP quanto as quantidades de COD e CM geradas ao longo do tempo. No entanto, observou-se para os detritos de *H. coronarium* a ausência do processo de mineralização (ausência de CM). Dessa forma, todo carbono que não se encontrou na fração particulada encontrou-se na fração dissolvida, independentemente do tratamento (Figuras 9 e 10).

A concentração de COD aumentou concomitantemente ao decréscimo nos teores de COP, sendo o COD igual ao complementar do COP (carbono liberado) ao longo de todo o experimento (Figuras 9 e 10). Conseqüentemente, o CM foi nulo, independente do tratamento. Nesse sentido, a concentração de COD ao longo dos dias amostrais foi relacionada à quantidade de carbono liberado (calculada como $100 - \text{COP}$ nos diferentes dias amostrais), utilizando-se os dados de todos os tratamentos (Figura 11).

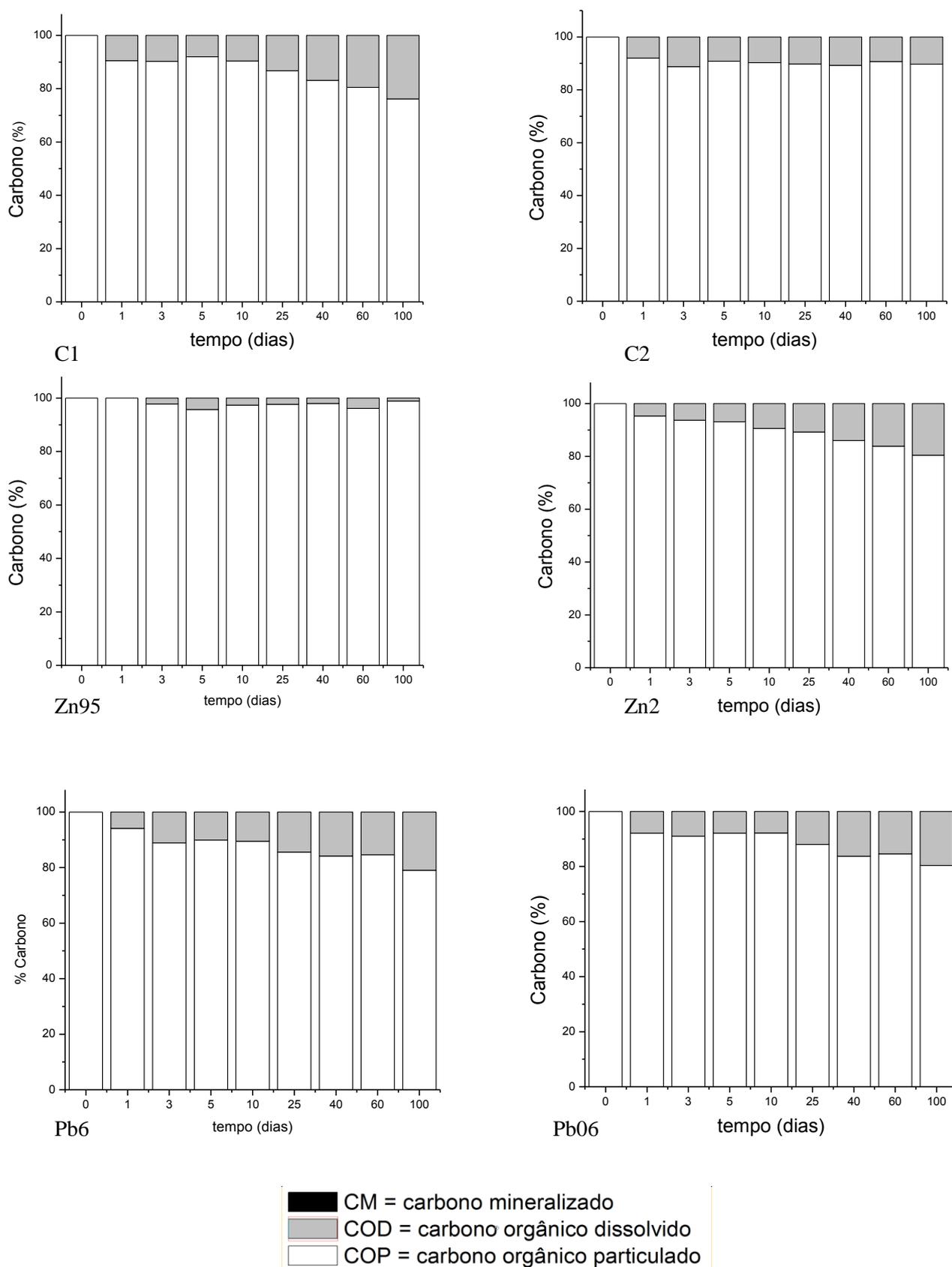


Figura 9: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de *H. coronarium* a 15°C.

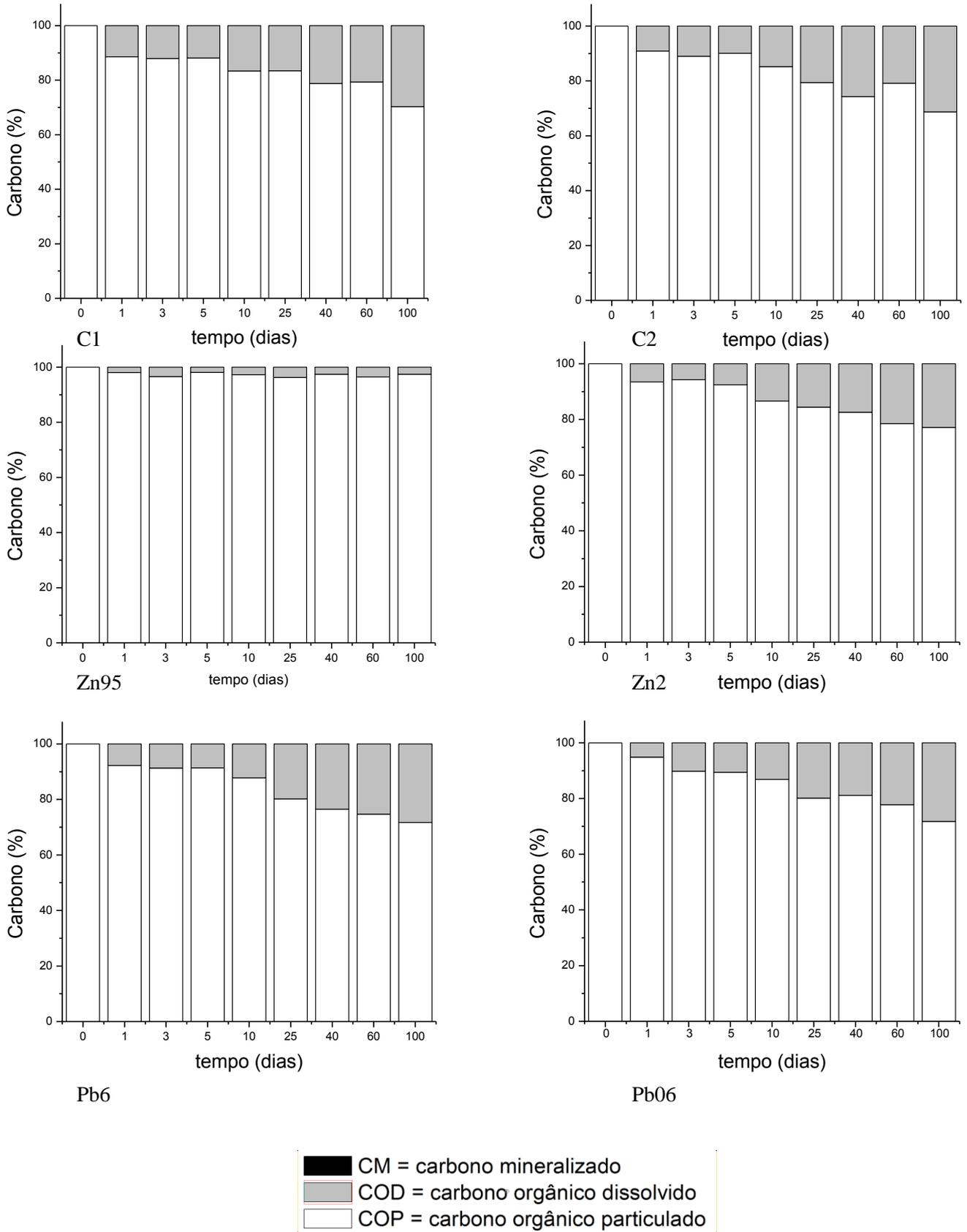


Figura 10: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de *H. coronarium* a 25°C.

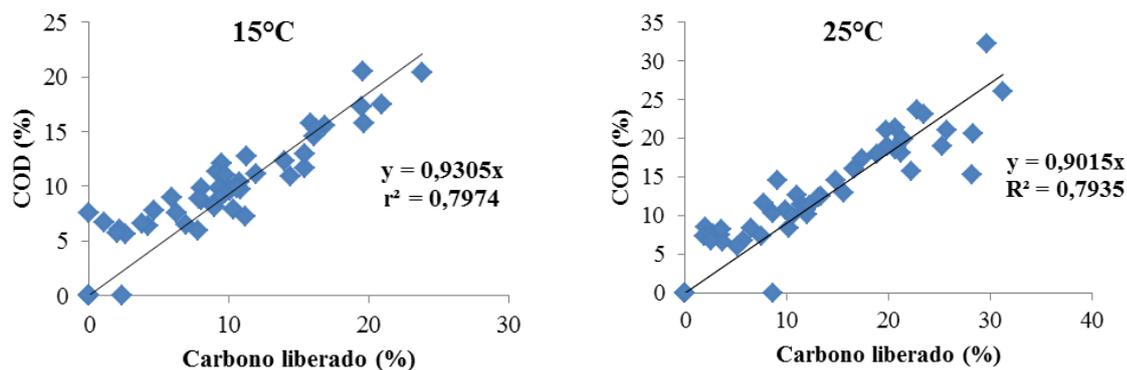


Figura 11: Correlação entre COD e carbono liberado dos detritos de *H. coronarium*.

Resultados exatamente iguais de COD e Carbono liberado resultariam em valores de coeficiente angular iguais a 1. No entanto, foram observados coeficientes angulares de 0,93 e 0,90 a 15° e 25°C, respectivamente. Essa discrepância se deve ao erro relacionado ao tratamento Zn95, em que os resultados de COD foram ligeiramente superiores aos resultados de Carbono liberado. Os coeficientes angulares a 15° e 25°C considerando todos os tratamentos, exceto Zn95, foram 1,03 e 1,09, respectivamente.

Dessa forma, é possível observar que ao longo de todo o processo não houve mineralização dos detritos de *H. coronarium*. Esse fato levou a uma não aderência dos dados às possíveis rotas de mineralização propostas (Equações 3, 4 e 5), uma vez que o carbono inorgânico (CM) não foi produzido por nenhuma das três rotas (IN1, IN2 ou IN3).

3.1.3 Q₁₀

Em relação à temperatura, observou-se que a porção refratária do detrito, de maneira geral, apresentou velocidade de decaimento maior sob 25°C, resultando em um menor tempo de meia vida em relação a 15°C. A comparação do balanço de carbono (Figuras 9 e 10) mostrou que as quantidades de COP remanescente foram sempre menores

a 25°C. Esses resultados são corroborados pelos valores de Q_{10} , apresentados na Tabela 7, uma vez que os valores de Q_{10} foram positivos.

Tabela 7: Valores de Q_{10} obtidos do rendimento da decomposição dos detritos de *Hedychium coronarium*.

Tratamento	C1	C2	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06	Q_{10} Total
<i>H. coronarium</i>	1,23	1,75	0,95	1,26	1,27	1,38	1,33

A mesma relação, no entanto, não foi observada para o decaimento do parâmetro COP_{LS} , uma vez que os valores observados de k_T não foram necessariamente maiores a 25°C. Ao contrário, os valores de k_T observados na Tabela 5 não indicam relação com a temperatura.

3.1.4 Razão E4/E6

As razões E4/E6 para os diferentes dias amostrais, nos diferentes tratamentos, estão relacionadas na Figura 12.

A 15°C os valores de E4/E6 entre os tratamentos C1, Zn2, Pb6 e Pb06 foram bastante similares ao longo do tempo, apresentando um comportamento linear, variando entre 1,19 e 1,66. Os demais tratamentos apresentaram comportamento diferente. O tratamento C2 apresentou um pico (2,34) no 10º dia, mantendo valores similares até o final do experimento. O tratamento Zn95 apresentou valores iniciais de E4/E6 similares a C1, Zn2, Pb6 e Pb06 seguidos por pico no dia 25 (2,43), decrescendo para 2,10 no dia 40 e se mantendo constante até o final do experimento. Embora essas diferenças na variação temporal tenham sido reportadas, o teste estatístico de Kruskal-Wallis não apontou diferenças estatísticas entre os tratamentos.

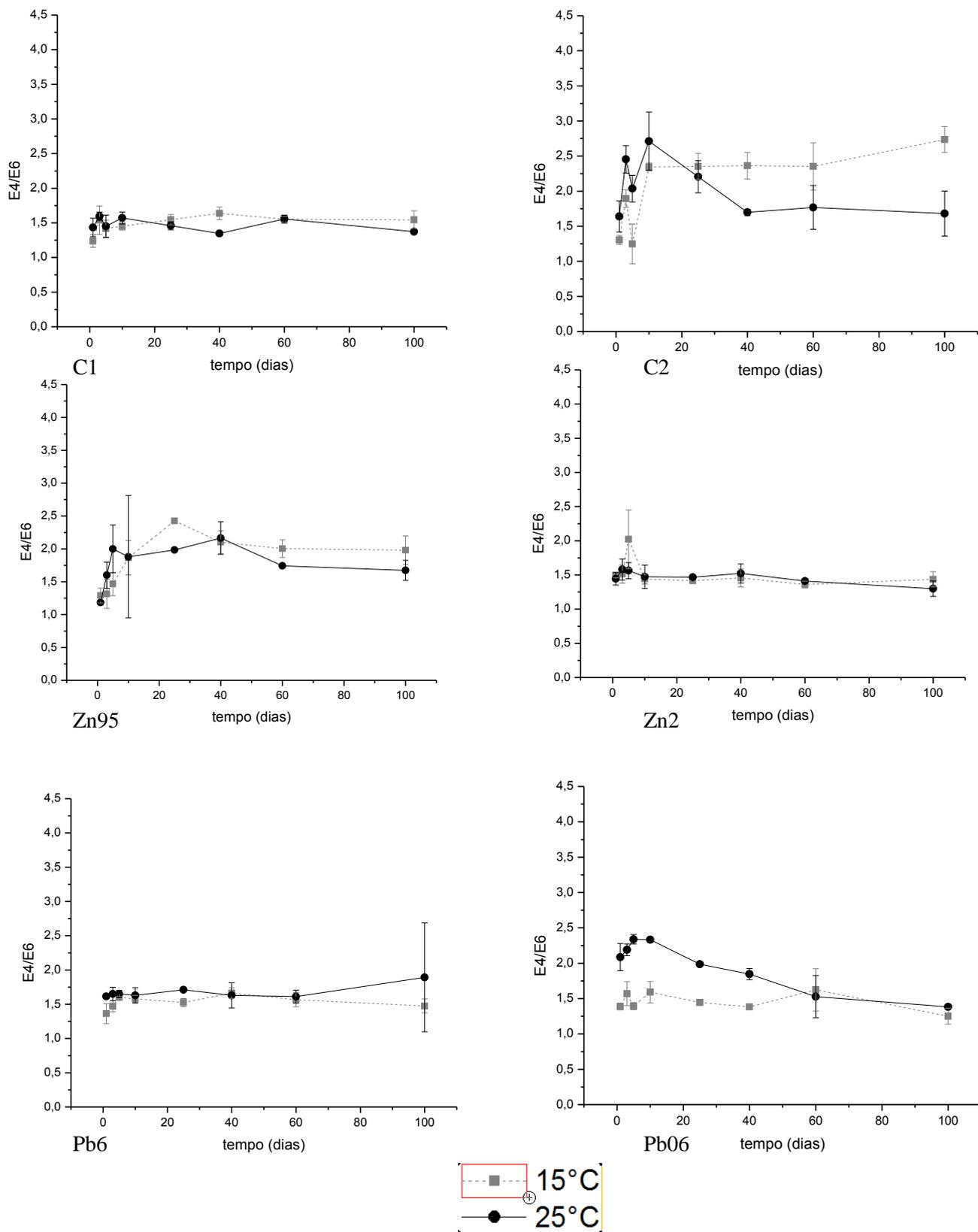


Figura 12: Variação temporal da razão E4/E6 da fração dissolvida de *H. coronarium* para os diferentes tratamentos.

A 25°C os tratamentos C1, Zn2 e Pb06 mantiveram valores de E4/E6 mais próximos ao longo de todo o período amostral. O tratamento Zn95 começou com a menor razão E4/E6 dentre os tratamentos (1,18), atingindo valores mais elevados (entre 2,0 e 2,5) no período que vai do 5° ao 40° dia. Na sequência, os valores decresceram até 1,44 no 100° dia. O tratamento Pb06 apresentou valores mais altos nos 10 primeiros dias (máximo de 2,33 no 10° dia). A partir desse período a razão E4/E6 neste tratamento decresceu até o 100° dia (1,39). No tratamento C2, a razão E4/E6 atingiu os maiores valores no 3° e 10° dia (2,45 e 2,71, respectivamente). Após esse período observou-se um decréscimo até valores próximos aos demais tratamentos. O teste estatístico de Kruskal-Wallis apontou diferenças entre C2 e C1 ($p = 0,003$), C2 e Zn2 (0,01) e Pb06 e C1 (0,02).

A 25°C os tratamentos C1, Zn2 e Pb06 mantiveram valores de E4/E6 mais próximos ao longo de todo o período amostral. O tratamento Zn95 começou com a menor razão E4/E6 dentre os tratamentos (1,18), atingindo valores mais elevados (entre 2,0 e 2,5) no período que vai do 5° ao 40° dia. Na sequência, os valores decresceram até 1,44 no 100° dia. O tratamento Pb06 apresentou valores mais altos nos 10 primeiros dias (máximo de 2,33 no 10° dia). A partir desse período a razão E4/E6 neste tratamento decresceu até o 100° dia (1,39). No tratamento C2, a razão E4/E6 atingiu os maiores valores no 3° e 10° dia (2,45 e 2,71, respectivamente). Após esse período observou-se um decréscimo até valores próximos aos demais tratamentos. O teste estatístico de Kruskal-Wallis apontou diferenças entre C2 e C1 ($p = 0,003$), C2 e Zn2 (0,01) e Pb06 e C1 (0,02).

3.1.5 Condutividade e pH

As variações temporais do pH e condutividade elétrica são apresentadas nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Os valores de pH a 15°C oscilaram entre 6,90 e 4,77. Na maioria dos tratamentos ocorreu decréscimo do pH ao longo do tempo, como observado nos tratamentos C1, Zn2, Pb6. O tratamento Pb06 também exibiu essa tendência, embora os dias 10 e 25 tenham exibido picos com valores de pH maiores que os iniciais (6,82 e 6,90), a partir dos quais observou-se um decréscimo até o final do período amostral. Os tratamentos C2 e Zn95 apresentaram decréscimo do pH até o 5° dia. A partir de então o pH foi se tornando linearmente mais alto até o dia 60 (6,45), decrescendo a 5,91 no 100° dia.

A 25°C, os tratamentos C1, Zn2 e Pb06 exibiram uma tendência de decréscimo dos valores de pH. O tratamento Pb6 exibiu também essa tendência até o 60° dia, apresentando no 100° dia um valor maior que o observado no início do experimento (6,49). Os tratamentos Zn95 e C2 apresentaram queda do pH nas primeiras 24 horas. Após, no tratamento C2, observou-se aumento do pH até valor próximo ao inicial (6,68) no 10° dia. A partir desse período, o pH apresentou decréscimo novamente até valores próximos de 5, onde se manteve até o fim do experimento. Após 24 horas, o pH em Zn95 voltou a subir até o dia 40 (6,2) mantendo-se constante até o fim do experimento.

Embora tais variações tenham sido observadas nos diferentes tratamentos, o teste estatístico Kruskal-Wallis não apresentou diferenças entre os mesmos.

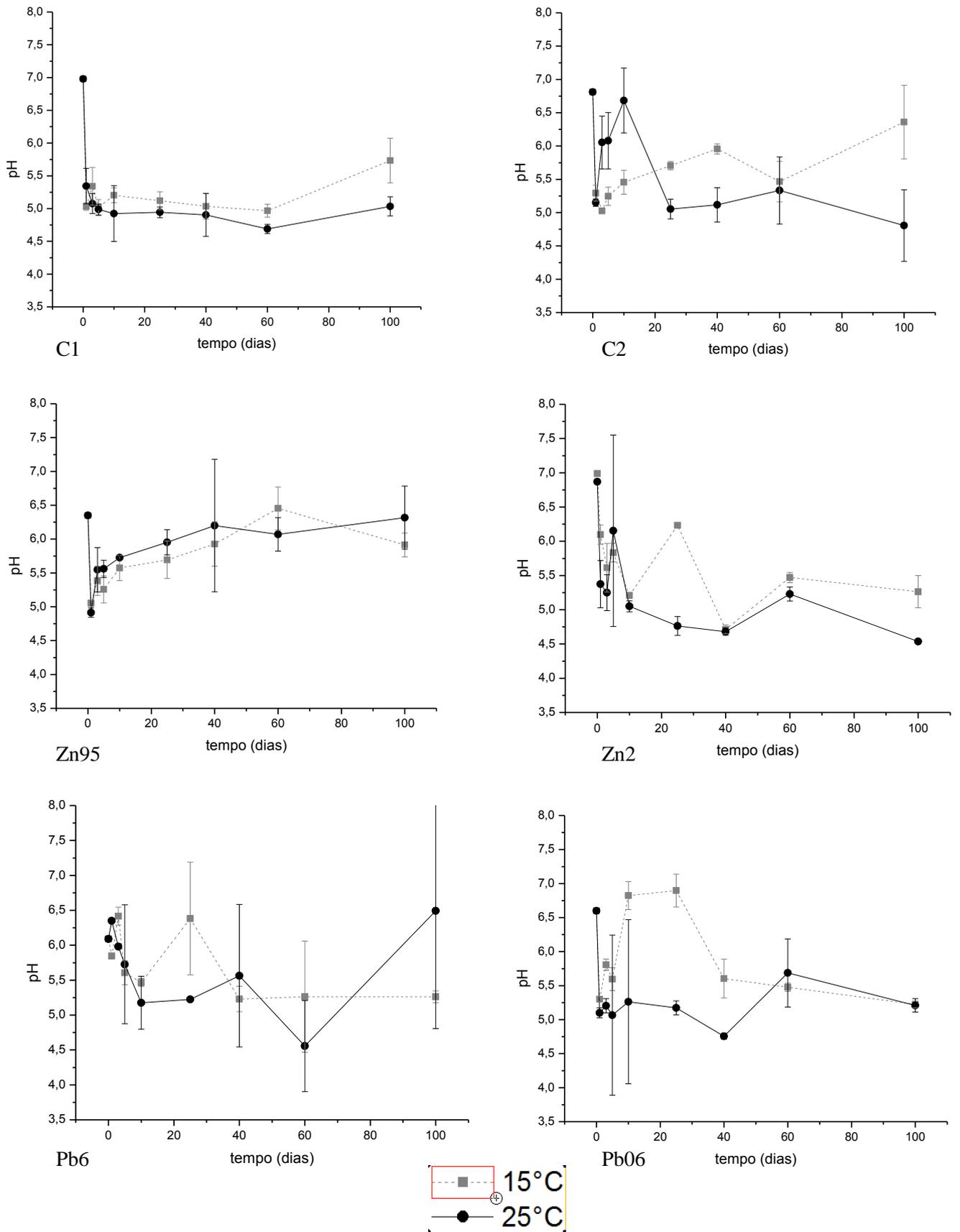
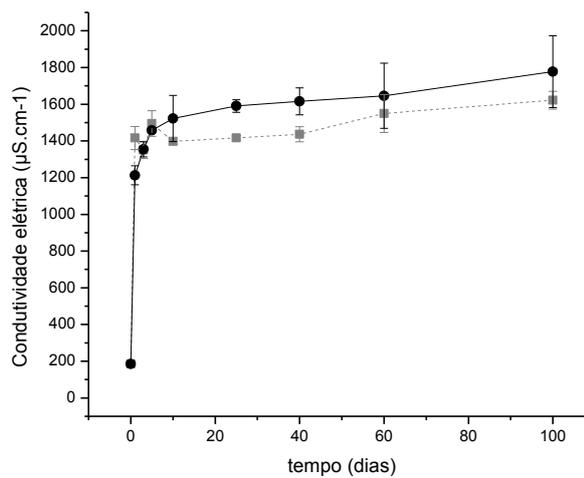
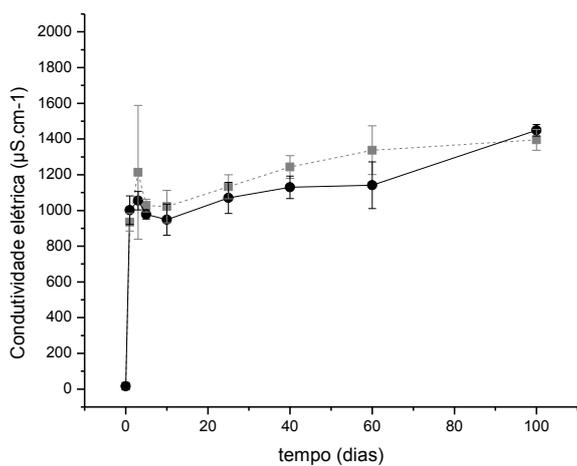
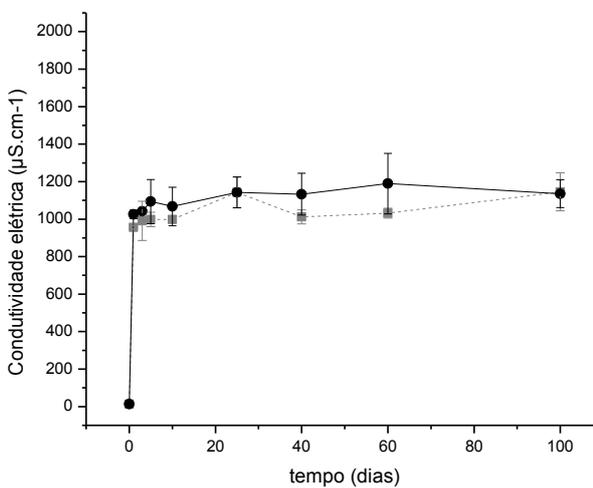
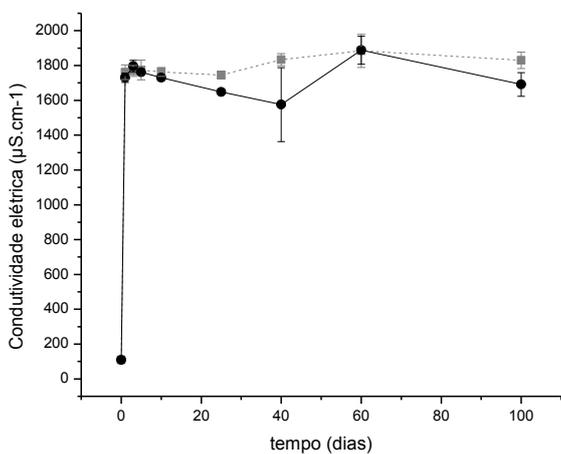


Figura 13: Variação temporal do pH da fração dissolvida de *H. coronarium* nos diferentes tratamentos.



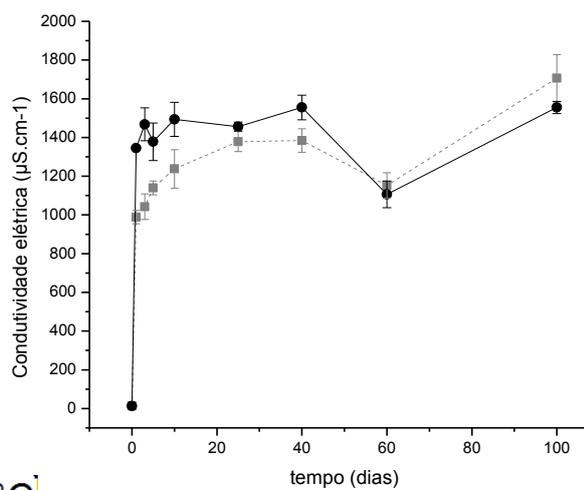
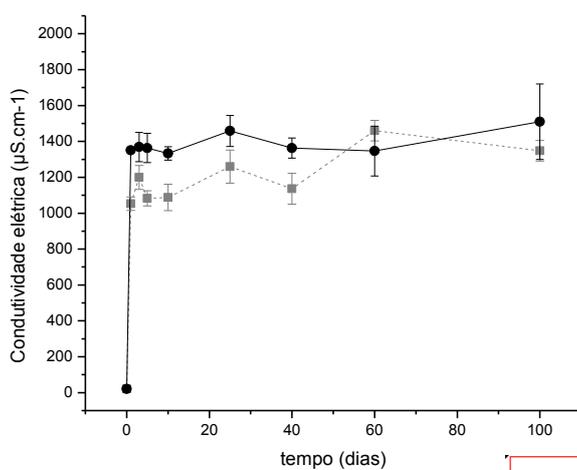
C1

C2



Zn95

Zn2



Pb6

Pb06

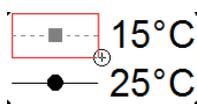


Figura 14: Variação temporal da condutividade elétrica da fração dissolvida de *H. coronarium* nos diferentes tratamentos.

Independentemente do tratamento os valores de condutividade elétrica apresentaram uma tendência de aumento ao longo do tempo.

A 15°C (Figura 14) os maiores valores de condutividade elétrica foram observados no tratamento Zn95, o qual após 24 horas foi de $1762 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mantendo valores próximos até o 25° dia. A partir desse período, observou-se um ligeiro aumento nos valores de condutividade elétrica. Os demais tratamentos exibiram uma tendência ascendente dos valores de condutividade até o final do experimento. Notou-se que os tratamentos C2 e Pb06 apresentaram valores similares e, em média, maiores aos observados nos tratamentos C1, Zn2 e Pb6. O tratamento Zn95 foi estatisticamente diferente dos tratamentos C1, Zn2 e Pb6 ($p = 0,004$; $0,0001$ e $0,02$ respectivamente). Ainda, o tratamento Zn2 se mostrou diferente do tratamento C2 ($p = 0,04$).

A 25°C (Figura 14) o Tratamento Zn95 apresentou também os maiores valores de condutividade ($1888 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no 60° dia). Os tratamentos C2 e Pb06 apresentaram aumento dos valores de condutividade ao longo de todo o período, atingindo no 100° dia valores próximos ao do tratamento Zn95. Os tratamentos Zn2 e C1 apresentaram comportamento e valores médios similares. Observou-se uma elevação dos valores ao longo do tempo. O tratamento Pb6 apresentou valores em média maiores que os tratamentos C1 e Zn2. O tratamento Zn95 foi estatisticamente diferente de C1 e Zn2 ($p = 0,001$ e $0,002$ respectivamente).

3.2 *Urochloa subquadrifera*

3.2.1 Concentração de metais

As concentrações dos metais Pb e Zn determinadas na água da represa do Espriado e nos fragmentos de *U. subquadrifera* antes do início dos experimentos estão relacionadas na Tabela 8.

Tabela 8: Concentração de Pb e Zn na água da represa do Espriado e nos tecidos de *U. subquadrifera*.

	Água Espriado (mg.L ⁻¹)	Tecidos de <i>U. Subquadrifera</i> (mg.g ⁻¹)
Pb	0,05	0,0105
Zn	0,291	0,0499

Dessa forma, as concentrações reais de Zn e Pb nos tratamentos foram de: Zn95 = 95,64 mg.L⁻¹; Zn2 = 2,34 mg.L⁻¹; Pb6 = 6,06 mg.L⁻¹; Pb06 = 0,12 mg.L⁻¹. Assim como para *H. coronarium*, o tratamento que mais sofreu alteração foi o de menor concentração de Pb (Pb06).

3.2.2 Parâmetros cinéticos

Assim como em *H. coronarium*, o decaimento do COP de *U. subquadrifera* apresentou característica bifásica, com decaimento mais rápido nos primeiros dias (neste caso, até o 10º dia) e mais lento a partir desse período. Ao final dos 100 dias de experimento, a menor quantidade de COP remanescente (60,99%) foi observada no tratamento controle com nitrato de potássio a 25°C (C2), ao passo que a maior (79,03%) foi observada no tratamento com a maior concentração de zinco (Zn95) na temperatura de

15°C. Os parâmetros cinéticos calculados a partir do decaimento do COP estão relacionados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros cinéticos do decaimento do COP dos detritos de *Urochloa subquadripa*.

Parâmetros	Tratamento						
	C1	C2	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06	
15°C	COP _{LS} (%)	15,1	13	14,8	14,5	12,5	15
	k _T (dia ⁻¹)	12,62	13,32	13,84	12,08	10,04	14,25
	k _T (dia ⁻¹)	1,44	1,18	0,74	1,57	1,93	0,15
	k ₃	0	0	0	0	0	0
	t _{1/2LS} (dia)	0,5	0,5	0,9	0,4	0,3	4,62
	COP _R (%)	84,9	87	85,2	85,5	87,5	85
	k _R (dia ⁻¹)	0,00127	0,00185	0,00101	0,00159	0,00127	0,0007
	r ²	0,97	0,96	0,93	0,92	0,99	0,92
	t _{1/2R} (dia)	544	374,59	685	435	544	990
25°C	COP _{LS} (%)	26	33	15,3	26,9	26,2	21,62
	k _T (dia ⁻¹)	24,1	30,35	15,3	24,35	20,87	18,57
	k _T (dia ⁻¹)	0,24	0,1	0,7	0,3	0,2	0,16
	k ₃	0	0,003	0	0	0	0,005
	t _{1/2LS} (dia)	1,53	3,67	0,52	1,22	2,82	2,29
	COP _R (%)	74	67	84,3	72,9	73,8	77,26
	k ₄ (dia ⁻¹)	0,00138	0,0003	0,00262	0,00161	0,0003	0,00102
	r ²	0,96	0,94	0,91	0,95	0,92	0,99
	t _{1/2R} (dia)	533,19	2310	266,54	433,13	2310	693

OS coeficientes de determinação (r²) apresentaram boa aderência dos resultados ao modelo de duplo decaimento.

O teor de COP_{LS} (média de 19,15%) foi menor do que o teor de COP_R (média de 78,40%). A velocidade de decaimento da fração lábil/solúvel foi de duas a três ordens de grandeza maior que a velocidade de decaimento da fração refratária.

Em relação ao k_T , os tratamentos Zn2 e Pb6 aumentaram o valor do coeficiente em relação a C1 a 15°C. Todos os demais reduziram o valor de k_T . Já a 25°C, os tratamentos com zinco aumentaram a velocidade de decaimento do COP_{LS} ao passo que os demais tratamentos reduziram os valores de k_T .

Em relação a k_4 , o tratamento com nitrato de potássio (C2) aumentou o coeficiente de decaimento da porção refratária em ca. 1,45 vezes a 15°C, ao passo que o mesmo foi 4 vezes menor a 25°C. O tratamento com a menor concentração de zinco (Zn2) aumentou a velocidade de decaimento da porção refratária (k_4) em relação ao controle 1 (25% a 15°C e 16% a 25°C). A maior concentração (Zn95), ainda em relação a C1, aumentou o valor de k_4 a 25°C e diminuiu a 15°C. O tratamento com a menor concentração de chumbo (Pb06) diminuiu o valor de k_4 em 44,89% (15°C) e 26% (25°C) em relação ao tratamento C1. A maior concentração de chumbo (Pb6), por sua vez, não alterou k_4 a 15°C, ao passo que a 25°C reduziu o valor desse coeficiente ca. de 4,6 vezes.

Portanto, diferentemente de *H. coronarium*, os tratamentos com zinco e com chumbo mostraram, para a decomposição de *U. subquadripara*, um efeito aleatório sobre os coeficientes de decaimento, sugerindo uma não relação entre as concentrações utilizadas e os coeficientes de decaimento do COP.

A dinâmica das frações dissolvida (COD) e inorgânica (carbono mineralizado – CM) integram juntamente com a dinâmica do COP, o balanço de carbono, o qual é representado, sob os diferentes tratamentos, nas Figuras 15 e 16.

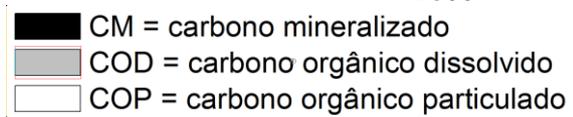
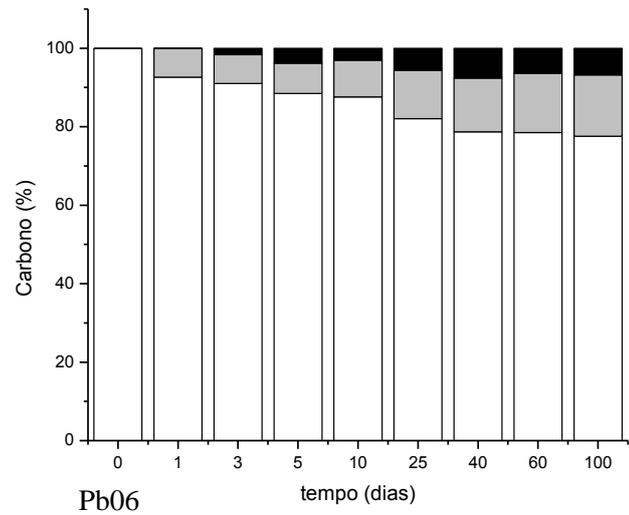
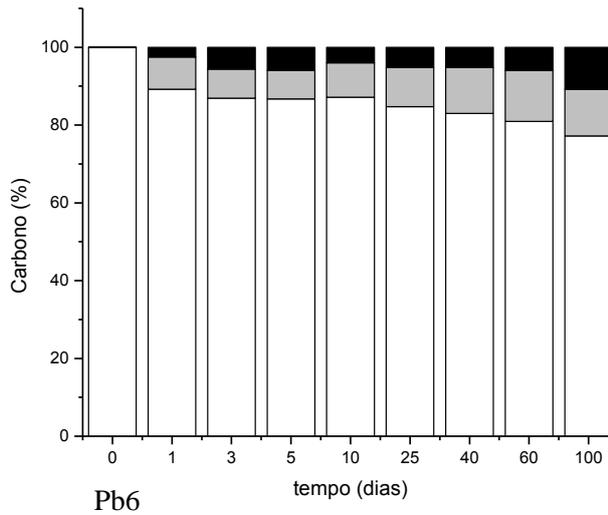
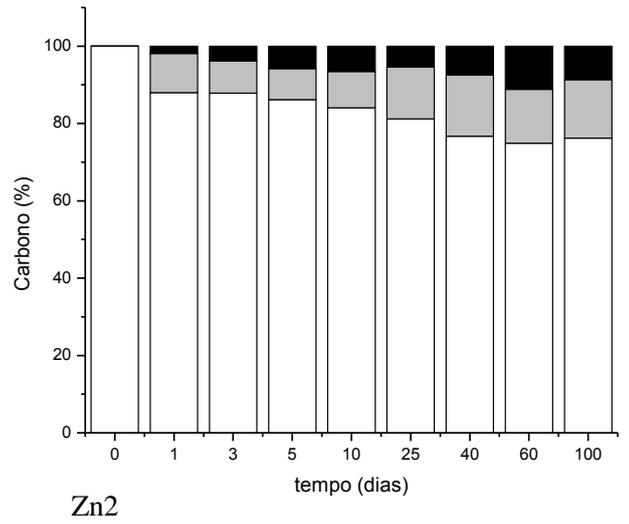
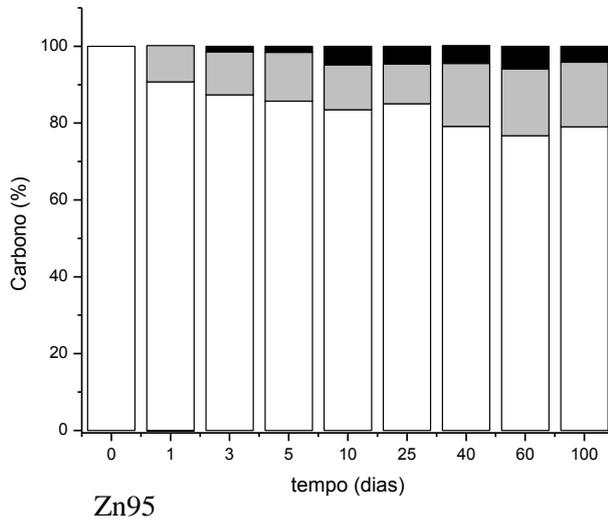
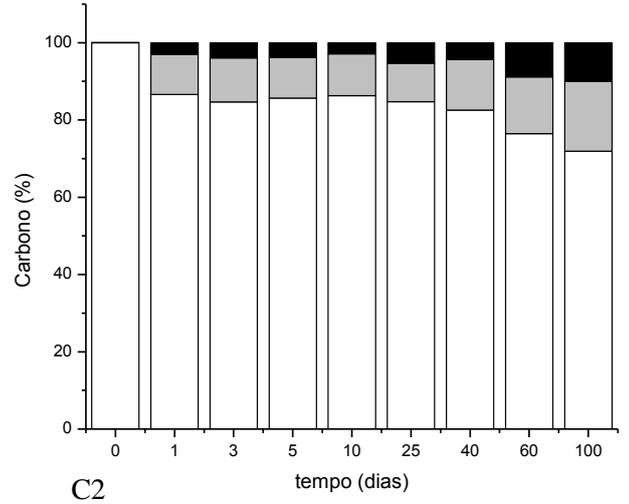
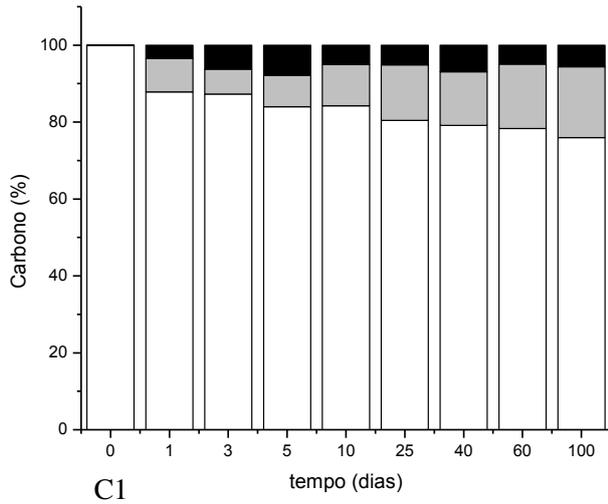
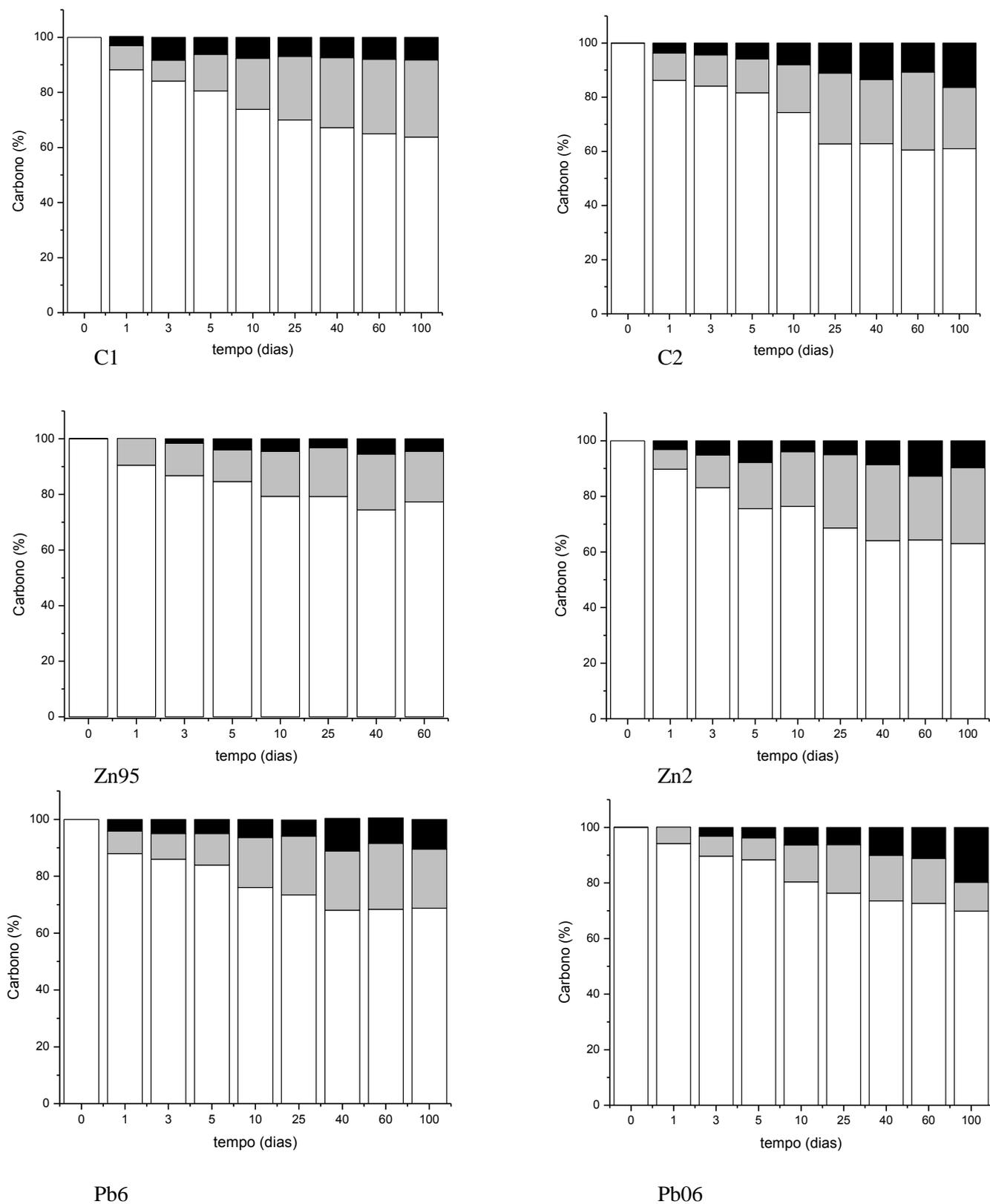


Figura 15: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de *U. subquadrifara* a 15°C.



CM = carbono mineralizado
 COD = carbono orgânico dissolvido
 COP = carbono orgânico particulado

Figura 16: Balanço de carbono para os diferentes tratamentos de *U. subquadripara* a 25°C.

A análise do balanço de carbono para as duas condições controle indicaram diferença na característica de decaimento do COP e, conseqüentemente, na característica de aumento do COD. A 25°C, o tratamento C1 apresentou um decaimento com característica mais gradual (o valor de COP em determinado dia amostral é sempre menor em relação ao dia amostral anterior) e suave (a diferença entre os valores de COP entre dias amostrais consecutivos é relativamente pequena quando comparada a outros tratamentos) ao longo dos dias. Em contrapartida, no tratamento C2 (com adição de nitrato de potássio) o detrito apresentou uma perda de massa da mesma forma gradual (porém menos suave em relação a C1) até o dia 10, a partir do qual o decaimento ocorreu de maneira mais rápida. A 15°C, no entanto, o decaimento dos detritos no tratamento C2 deu-se de maneira mais lenta (menos gradual) em relação ao tratamento C1, atingindo valores de rendimentos de COP próximos ao C1 nos últimos dias amostrais.

Outra diferença são as quantidades de carbono mineralizado (CM) produzidas ao final do processo em ambas as temperaturas. A 15°C o rendimento de carbono inorgânico produzido ao final foi de 5,59% no tratamento C1 e de 9,95% no tratamento C2. A 25°C, ao final de cem dias, obteve-se rendimento de 8,21% em C1 contra 16,39% para o C2. De maneira geral, a quantidade de carbono mineralizado em C2 foi o dobro em relação ao C1.

Em relação ao Zn, na maior concentração (tratamento Zn95) a 15°C o decaimento do COP apresentou rendimentos similares ao tratamento C1 (condição controle). No entanto, k_4 aponta uma menor velocidade de decaimento da fração refratária. A 25°C as quantidades de COP foram sempre menores em relação ao tratamento C1, exceto no último dia do período amostral, em que o rendimento em Zn95 (62,29 %) foi semelhante ao de C1 (63,78%).

A mineralização no tratamento envolvendo maior concentração de zinco (tratamento Zn95) começou mais tardiamente (terceiro dia) quando comparado aos tratamentos controles, em que a mineralização foi observada desde o primeiro dia. Sob 25°C os rendimentos de CM mantiveram-se abaixo do encontrado no tratamento C1 durante todo o período experimental. Sob 15°C, os teores de CM foram menores inicialmente, se aproximando do encontrado em C1 por volta do décimo dia amostral.

A menor concentração de zinco (tratamento Zn2) apresentou após 100 dias teor de CM de 8,64% a 15°C e de 9,71% a 25°C.

Considerando os tratamentos com chumbo, observou-se similaridade nas perdas de massa em relação ao tratamento C1 (Figuras 15 e 16).

A 15°C, a perda de massa dos detritos na maior concentração de chumbo (tratamento Pb6) ocorreu de maneira menos gradual, embora não tenha sido observada diferença na velocidade de decaimento da fração refratária. A 25°C o decaimento foi similar ao observado no tratamento C1 na mesma temperatura. No entanto, não foi observada redução nos valores de k_4 . Os teores de carbono inorgânico foram similares em ambas as temperaturas ao longo do processo de decomposição. A 15°C, porém, observou-se aumento do rendimento de CM em Pb6 no último dia amostral.

O decaimento do COP sob a menor concentração de chumbo (Pb06) a 15°C foi semelhante ao obtido no tratamento C1, remanescendo após 100 dias de incubação 77,58% e 75,99% de carbono particulado, respectivamente. Na comparação entre Pb06 e C1 a 25°C essa diferença foi maior, restando 69,89% e 63,78% de COP, respectivamente.

O teor de carbono mineralizado (CM) liberado no tratamento (Pb06) a 15°C foi menor em relação a C1 até o vigésimo quinto dia. A partir de então, os teores de CM em

ambos os tratamentos tornam-se similares e assim permanecem até o fim do período amostral.

A 25°C o rendimento de CM obtido no tratamento Pb06 foi menor em relação ao C1 até o décimo dia. A partir desse período, as quantidades tornam-se próximas e, a partir do quadragésimo dia, a quantidade de CM no tratamento Pb06 tornou-se maior em relação ao C1. De maneira geral, a menor concentração de chumbo, assim como a maior concentração de zinco (Zn95), parece ter atrasado o processo de mineralização a 25°C. As análises estatísticas apontaram as condições Zn95 e Pb06 como similares entre si ($p > 0,05$) e diferentes dos demais tratamentos a 25°C ($p < 0,01$).

A 15°C o tratamento Zn2 foi apontado com resultados estatisticamente diferente dos demais. O resumo das análises estatísticas (teste de Kruskal-Wallis seguido do teste de Dunn) aparece na Tabela 10.

Tabela 10: Valores p da comparação entre os diferentes tratamentos em *U. subquadrifera* (teste de Kruskal-Wallis seguido do teste de comparações múltiplas de Dunn) em 15°C e 25°C.

15°C	C2	C1	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06
C2		1,000	0,036	1,000	0,000	0,045
C1	1,000		0,080	1,000	0,000	0,100
Zn95	0,036	0,080		0,002	0,686	1,000
Zn2	1,000	1,000	0,002		0,000	0,002
Pb6	0,000	0,000	0,686	0,000		0,578
Pb06	0,045	0,100	1,000	0,002	0,578	
25°C	C2	C1	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06
C2		0,573	0,000	1,000	0,000	0,000
C1	0,573		0,000	0,095	0,000	0,000
Zn95	0,000	0,000		0,000	1,000	1,000
Zn2	1,000	0,095	0,000		0,000	0,000
Pb6	0,000	0,000	1,000	0,000		1,000
Pb06	0,000	0,000	1,000	0,000	1,000	

Embora o modelo de duplo decaimento aplicado ao COP tenha apresentado boa aderência aos dados experimentais, os rendimentos de carbono mineralizado (i.e. CM) não foram representados pelo modelo em todos os tratamentos (Tabela 11).

Tabela 11: Coeficiente de determinação entre os dados de carbono inorgânico observados (CM) e previstos pelo modelo matemático (IN).

	C1	C2	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06	
r²	0,15	0,74	0,27	0,73	0,74	0,78	15°C
	0,34	0,74	0,43	0,63	0,89	0,95	25°C

3.2.3 Q₁₀

A temperatura apresentou correlação positiva com o decaimento do COP, indicando que o aumento da temperatura proporcionou maiores perdas de COP independente da presença de metais, o que é mostrado pelos valores de Q₁₀ (Tabela 12).

Tabela 12: Valores de Q₁₀ obtidos do rendimento da decomposição dos detritos de *U. subquadrifera*.

	C1	C2	Zn95	Zn2	Pb6	Pb06	Q₁₀Total
<i>U. subquadrifera</i>	1,48	1,59	1,26	1,50	1,49	1,30	1,44

A 25°C, ao final de 100 dias, foi observado menos COP remanescente em relação ao obtido a 15°C (Figuras 15 e 16). Ainda, comparando-se os parâmetros cinéticos (Tabela 9) nas diferentes temperaturas, o k₄ apresentou maiores valores a 25°C para os tratamentos C1 e Zn95. Valores menores foram obtidos para os tratamentos C2, Pb6 e Pb06; e valores similares em Zn2. Já k_T apresentou valores maiores na temperatura de 15°C em todos os tratamentos.

3.2.4 E4/E6

A dinâmica da razão E4/E6 ao longo do tempo para os diferentes tratamentos pode ser observada na Figura 17. A 25°C observou-se grande variação dos valores, com os tratamentos C2 e Zn95 apresentando os maiores valores ao longo do período amostral. Observaram-se dois picos: um no 5º dia, no sentido de redução da razão; outro no 60º dia, no sentido de aumento da razão, decrescendo novamente no último dia de experimento.

A 15°C, os tratamentos Zn95 e C2 começaram com valores mais altos, apresentando após o 5º dia decréscimo e continuando próximos aos valores dos demais tratamentos até o fim do período amostral.

3.2.5 pH e condutividade elétrica

Os valores de pH e de condutividade elétrica são apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente. Em ambas as temperaturas foram observadas a tendência de acidificação das incubações. Os diferentes tratamentos mantiveram valores próximos de pH, que variaram de 3,93 a 7,07 a 15°C. Os tratamentos C2, Zn95 e Zn2 apresentaram picos de pH que divergiram dessa tendência no 25º dia, em que houve aumento do valor, seguido no entanto por nova acidificação até o final do experimento. A 25°C observou-se a mesma tendência. Os valores de pH nessa temperatura foram também similares ao longo do período amostral. Os tratamentos Pb06 e C2 foram diferentes em relação aos demais tratamentos, apresentando valores mais altos de pH no 100º dia (6,88 e 6,22 respectivamente).

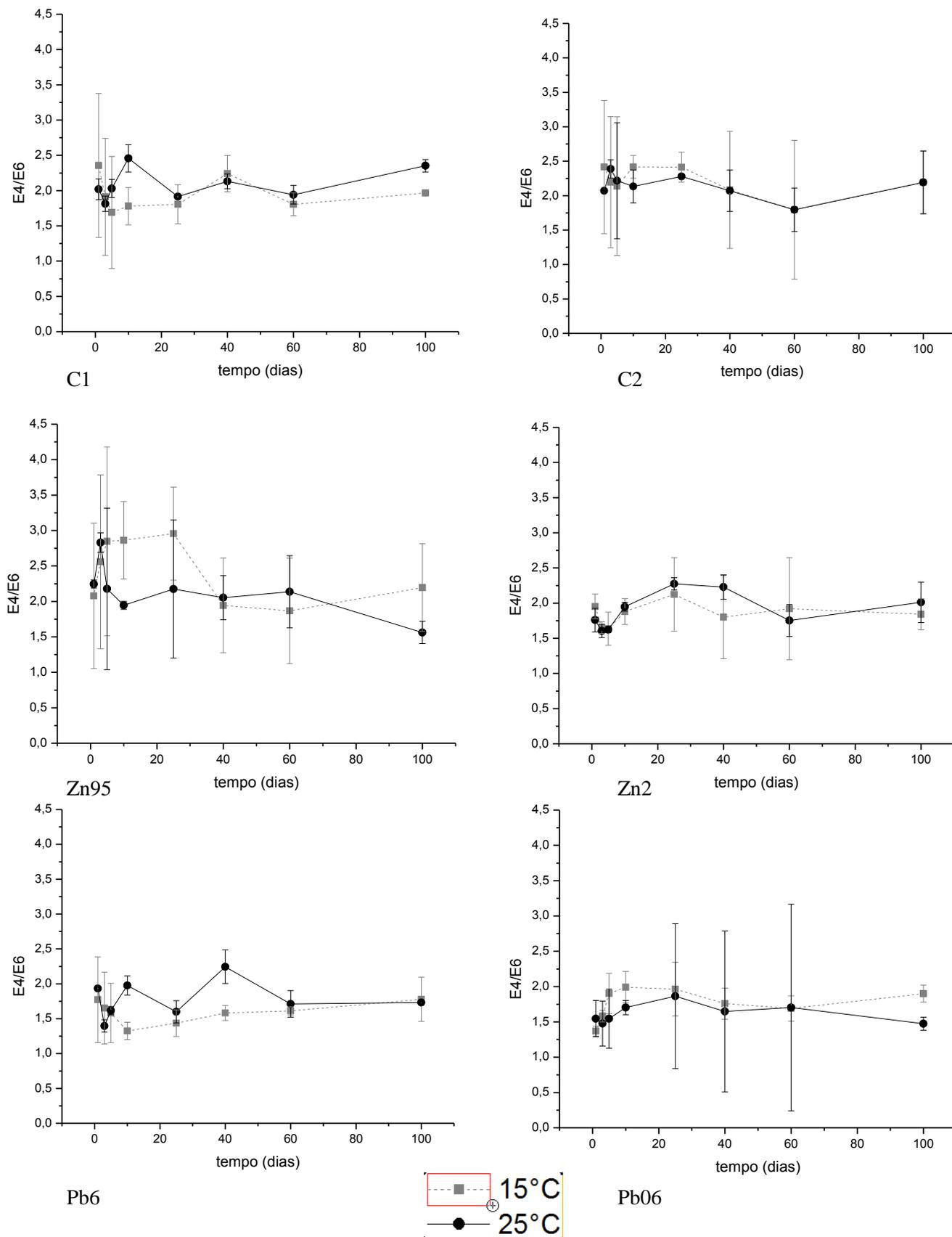
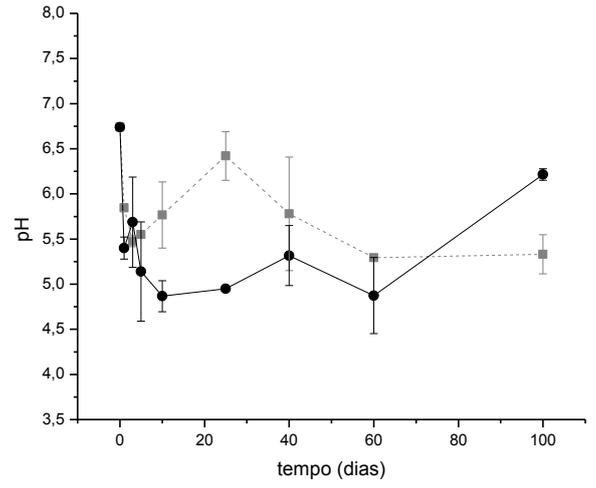
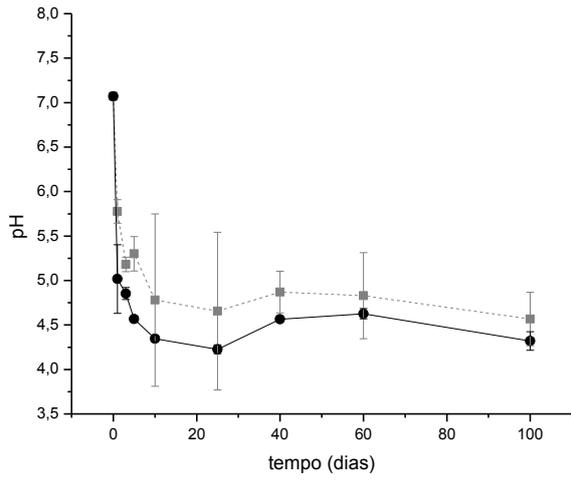
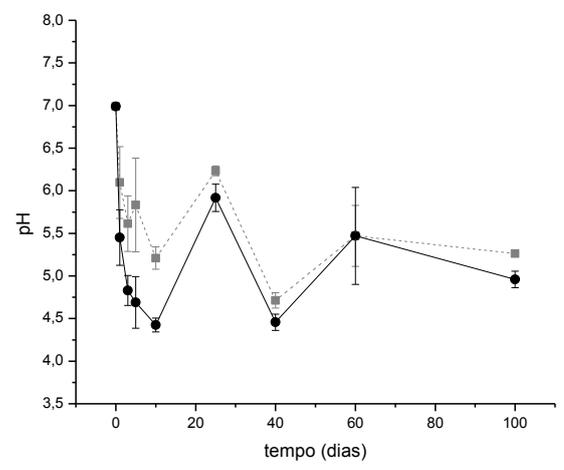
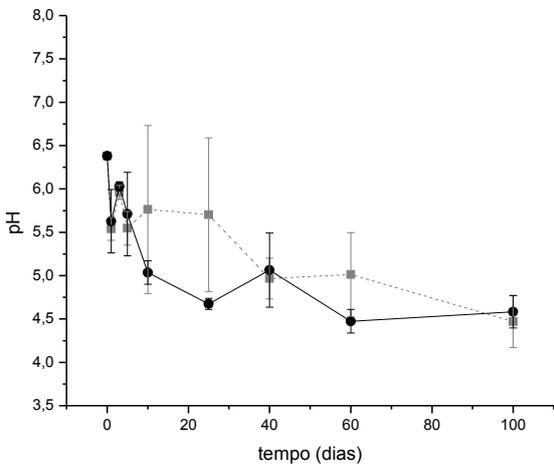


Figura 17: Dinâmica temporal das razões E4/E6 da fração dissolvida de *U. subquadrifera* nos diferentes tratamentos.



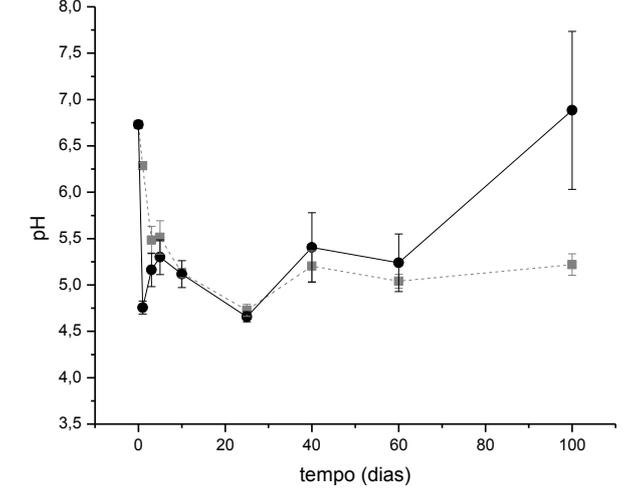
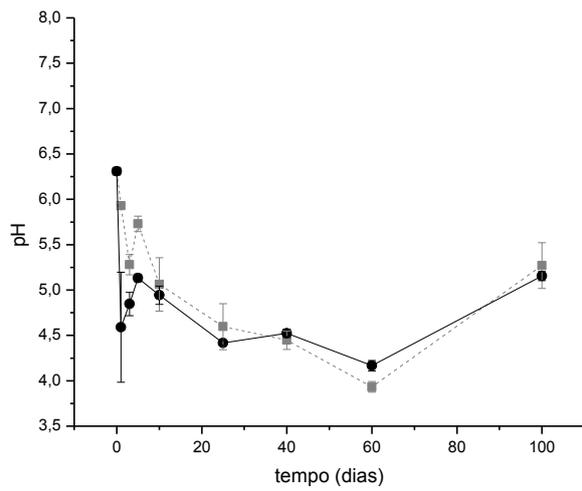
C1

C2



Zn95

Zn2



Pb6

Pb06

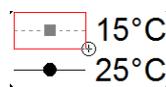
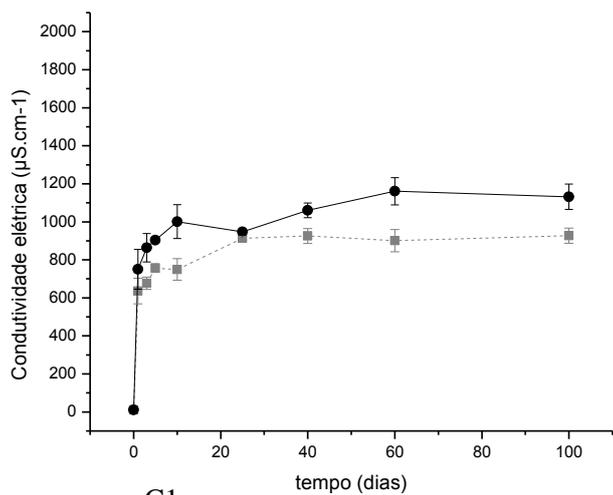
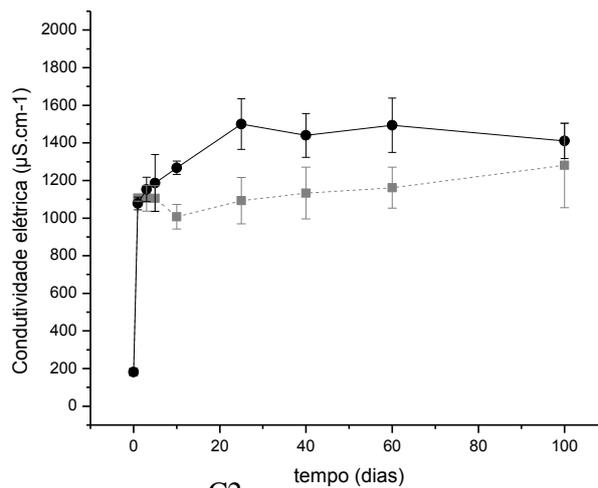


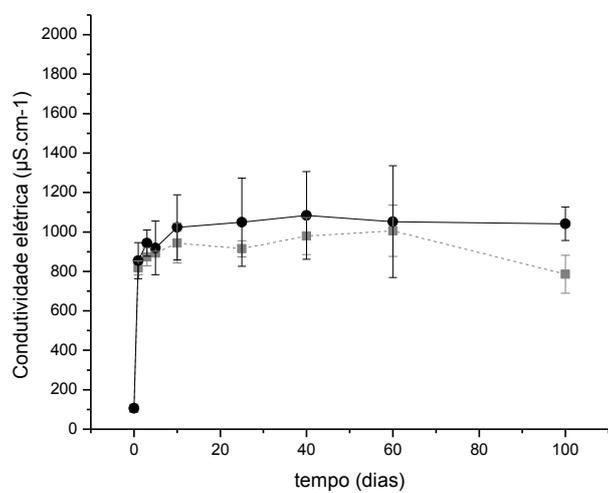
Figura 18: Variação temporal do pH da fração dissolvida de *U. subquadrifera* nos diferentes tratamentos.



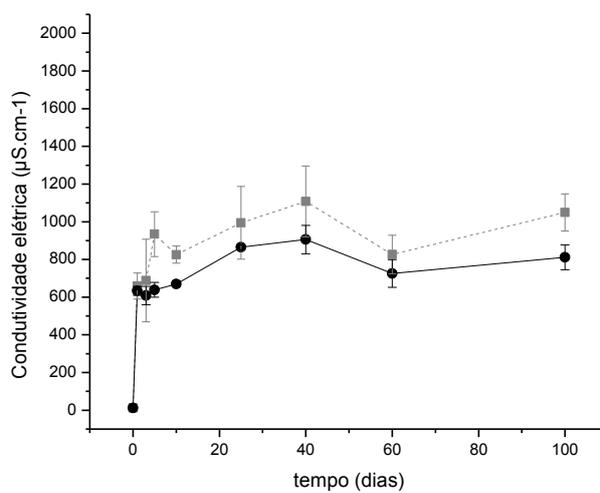
C1



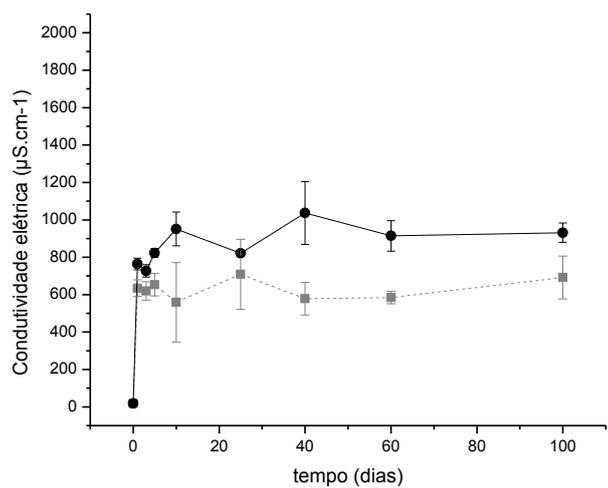
C2



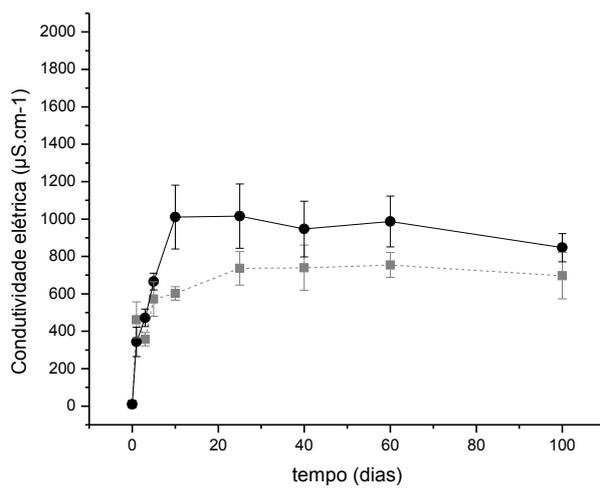
Zn95



Zn2



Pb6



Pb06

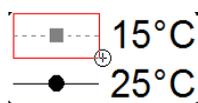


Figura 19: Variação temporal da condutividade elétrica da fração dissolvida de *U. subquadrifera* nos diferentes tratamentos.

Os maiores valores de condutividade elétrica, independente da temperatura, foram obtidos no tratamento com nitrato de potássio (C2). A 15°C C1, Zn95 e Zn2 mantiveram valores em torno de 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; C2 apresentou o mesmo valor inicialmente, o qual aumentou até 1200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nos últimos dias experimentais. Os tratamentos com chumbo mantiveram valores menores ao longo de todo o experimento (600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). A 25°C todos os tratamentos mantiveram dinâmicas temporais e valores semelhantes dos valores de condutividade elétrica, com pequenas variações. A exceção foi o tratamento C2, que apresentou valores maiores dessa variável.

4. Discussão

A maioria dos estudos de decomposição de macrófitas aquáticas, tanto em condições aeróbias como anaeróbias, são caracterizados pela diminuição do COP ao longo do tempo e concomitante aumento do COD, cuja concentração pode seguir basicamente duas rotas: (i) diminuir em decorrência da utilização como substrato energético, acarretando aumento de CM, ou (ii) permanecer constante devido à imobilização biológica e/ou humificação. Ainda, é característico o aumento do CM (CHIBA; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR., 2013; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI, JR.; OKAWA, 2010; CUNHA; BIANCHINI JR., 1999; BITAR; ANTONIO; BIANCHINI JÚNIOR, 2002; ROMEIRO; BIANCHINI JR., 2006).

Nesse contexto, a decomposição de *H. coronarium* não apresentou produção de carbono mineralizado (CM), embora tenha apresentado um decaimento do COP bem representado pelo modelo de duplo decaimento (Tabela 5).

Em condições de anaerobiose as rotas catabólicas possíveis são a respiração anaeróbia, cujo acceptor de elétrons são moléculas inorgânicas, como nitrato, sulfato, carbonato (KING, 2005), e a fermentação em que acceptor de elétrons é uma molécula orgânica.

As rotas que apresentam moléculas inorgânicas como acceptor final de elétrons diferente do oxigênio (respiração anaeróbia) envolvem a produção dos gases CO₂, CH₄, N₂, N₂O, H₂S e H₂, dependendo do processo (KING, 2005).

Dentre os tipos de fermentação, apenas dois não originam CO₂: a fermentação homolática e a fermentação homoacética (MÜLLER, 2008). Nessas duas rotas, os aceptores finais de elétrons são moléculas orgânicas parcialmente oxidadas (lactato e acetato, respectivamente).

Dessa forma, é possível que a decomposição dos detritos de *H. coronarium* tenha ocorrido por esses processos, que geram produtos de carbono que se encontram na forma de COD ao invés das formas gasosas CO₂ e CH₄. Embora possível, não é comum na literatura sobre decomposição de macrófitas em ecossistemas aquáticos a ausência do processo de mineralização. Segundo NAS (1981), a segunda fase do processo de metanogênese (chamada acidogênese) é marcada pela produção e acúmulo de ácidos orgânicos, o que possibilita a proliferação dos microrganismos metanogênicos. Nesse sentido, observou-se que o pH das incubações se mantiveram ácidos, embora nenhuma produção de carbono na forma gasosa tenha sido registrada (medido indiretamente, considerando a quantidade de COP e COD no sistema). Dessa forma, é possível que efeitos antimicrobianos já conhecidos em *H. coronarium* (CHEN et al., 2008; AZIZ; HABIB; KARIM, 2009; JOY; RAJAN; ABRAHAM, 2007) tenham selecionado os microrganismos fermentadores e inibido o crescimento dos metanogênicos.

Considerando que apenas microrganismos fermentadores atuaram na decomposição de *H. coronarium*, as concentrações de chumbo e zinco utilizadas nos experimentos influenciaram a atuação dos mesmos sobre os detritos. Todos os tratamentos (em ambas as temperaturas) reduziram os valores de k_T em relação a C1. Ainda, os tratamentos Zn2, Pb6 e Pb06 (15°C) reduziram a velocidade de decomposição do COP_R. A 25°C o tratamento Pb06 não apresentou esse efeito, possivelmente pela redução da disponibilidade do chumbo por adsorção aos detritos ou complexação ao COD. O tratamento Zn95 provavelmente inibiu processos metabólicos dos decompositores e, a menor taxa de decomposição sob o tratamento C2, a 15°C, está provavelmente ligada ao efeito da temperatura sobre o processo de decomposição.

O aumento da condutividade elétrica observado logo nas primeiras vinte e quatro horas (Figura 14) ocorreu pela liberação de íons contidos nos detritos pelo processo de lixiviação. Para a macrófita emersa *Zizania latifolia*, Park e Cho (2003) encontraram os íons K, Na, Mg, P, Ca e N como os principais liberados para o meio por este processo, que ocorre de maneira mais intensa nas primeiras vinte e quatro horas. Cunha-Santino et al. (2010) atribuíram o decréscimo inicial do pH na decomposição anaeróbia de *E. azurea* à formação de compostos intermediários. Resultados semelhantes foram encontrados nas incubações anaeróbias de *E. densa* e *H. verticillata* (CHIBA, 2011). Ainda, nestes estudos, foram relatados posteriores aumentos de pH, os quais estão provavelmente relacionados a reações de desnitrificação e oxidação anaeróbia de amônio.

No presente trabalho foi constatado o decréscimo do pH nas incubações de *H. coronarium*, o que conferiu ao meio um caráter ácido ao longo do experimento. A característica ácida das incubações provavelmente predominou em razão da presença de produtos das fermentações homolática (ácido láctico) e homoacética (ácido acético). No entanto, houve em algum momento aumento dos valores de pH nos tratamentos C1 e C2 a

25°C e, também, nos tratamentos Zn2, Pb6 e Pb06, mantendo porém valores abaixo de 5,5 na maior parte do tempo. Nesse sentido, é possível que reações de redução de nitratos e nitritos produzindo amônia tenham ocorrido, elevando dessa forma o pH. Tais reações segundo King (2005) não contribuem para a criação de um gradiente de prótons e subsequente produção de ATP nos decompositores (como ocorre nas reações de desnitrificação e redução dissimilatória de nitrato). Ainda, por definição, essas reações não constituem um processo de respiração, mas sim um mecanismo para regeneração do NAD^+ , funcionando da mesma maneira como a formação dos ácidos lácticos e acético em processos de fermentação (King, 2005).

Os tratamentos que mostraram maior aumento de pH (acima de 5,5) foram Zn95 (em ambas as temperaturas) e C2 (15°C). Esses são os tratamentos que se mostraram estatisticamente diferentes dos demais, apresentando os menores valores de COP remanescente ao final do experimento. Tendo em vista a quantidade de COP_{LS} (Tabela 5) parametrizada em relação ao tratamento C2 (15°C), a observação da quantidade de COD ao longo de todo o período amostral (Figura 9) sugere a ocorrência apenas do processo de lixiviação, havendo pouca degradação do COP_{R} . É possível que a temperatura juntamente com a concentração alta de nitrato tenha possibilitado uma proliferação menor da microbiota acarretando demandas energéticas menores que não tenham requerido a degradação do COP_{R} . Já no tratamento Zn95, a concentração de COD ao longo de todo período amostral (muito menor em relação a todos os outros tratamentos) sugere a redução do processo de lixiviação de compostos de carbono. Os valores de condutividade, no entanto, indicam a lixiviação de íons (Figura 14), os quais conferem novamente característica ácida ao meio (Figura 13).

Dessa forma, os metais se mostraram como possível função de força a ser considerada no processo de decomposição pela capacidade de alterar os coeficientes de

decaimento do COP (tanto k_T quanto k_4 para *H. coronarium*), o que se reflete também nos tempos de meia vida ($t_{1/2}$, menores no tratamento controle C1). As concentrações de metais utilizadas no presente trabalho se mostraram capazes de diminuir a velocidade de ciclagem de carbono de *H. coronarium*, inclusive inibir o processo no caso do tratamento Zn95, o que potencialmente, no ecossistema, levaria a um acúmulo maior de detrito nos sedimentos, a uma tendência de estocar o carbono orgânico ao invés de permitir seu retorno à hidrosfera e atmosfera. Esse tipo de resposta foi constatado no trabalho de Nugent et al. (1980), em que é relatado acúmulo de matéria orgânica em sedimentos contaminados pelos metais cromo, cádmio e zinco quando comparado a sedimentos não contaminados. Ainda, em relação ao presente trabalho, como possível consequência para o ecossistema, a produção de um meio ácido favorece a dissolução de possíveis metais adsorvidos nos sedimentos, os quais podem voltar à coluna d'água e apresentar efeitos tóxicos à biota aquática.

No entanto, cabe ressaltar que a presença de oxigênio dissolvido, a fotodegradação, o estado trófico e ação de organismos detritívoros como macroinvertebrados na fragmentação dos detritos são fatores importantes não considerados no presente trabalho, essenciais ao entendimento e às estimativas acerca do processo de decomposição nos ecossistemas aquáticos (SILVA et al., 2011 b). Também, que *H. coronarium* é uma macrófita anfíbia, podendo colonizar áreas que são apenas temporariamente alagadas. Sendo assim, a sua decomposição pode ocorrer por ação de microrganismos terrestres e não apenas pelos presentes na coluna d'água e nos sedimentos.

Em relação à modelagem matemática, o processo foi descrito apenas pela Equação 1 que se refere ao decaimento do COP. A Equação 2 não representou a dinâmica do COD, uma vez que a quantidade máxima de COD considerada foi a quantidade de COP_{LS} . A não ocorrência da mineralização do COD fez com que houvesse quantidades cada vez maiores

de carbono dissolvido no meio, implicando assim na falta de representação da dinâmica dessa fração de carbono (uma vez que o modelo descreve estabilização ou queda dos valores de COD após sua formação). Também, devido a não observação do processo de mineralização, as Equações 3, 4 e 5 não apresentaram ajuste às observações experimentais. No entanto, a falta do ajuste cinético foi um indicativo da não ocorrência do processo, o que caracteriza uma informação importante obtida pela modelagem matemática, fazendo da mesma, ainda nesse caso, uma importante ferramenta na descrição do processo ecológico de decomposição.

O decaimento do COP de *U. subquadrifera* foi também representado pelo modelo matemático adotado (Tabela 9). Ainda, percebe-se variação quanto ao padrão de decaimento em relação aos tratamentos, i.e. alguns com características graduais, outros com decaimento mais acentuado nos dias finais ou a partir de dias intermediários.

Sob uma mesma temperatura, a quantidade de COP remanescente ao final do experimento é semelhante entre os tratamentos controle e os tratamentos com metais (Figuras 15 e 16), embora os parâmetros k_T e k_4 tenham sido diferentes. Essa discrepância se deu uma vez que o ajuste cinético foi realizado considerando, no tempo de amostragem, a característica da perda de massa (de maneira mais ou menos gradual), em função da qual são parametrizados os coeficientes.

Ao compararmos os parâmetros cinéticos (k_T e k_4) dos diferentes tratamentos não foi observada relação evidente entre as concentrações de metais e a velocidade de decomposição (diferente de *H. coronarium*), podendo a maior concentração de zinco (Zn95) aumentar ou diminuir a velocidade de degradação do COP_R; ou a menor concentração de chumbo (Pb06) diminuir a velocidade do processo enquanto a maior concentração (Pb6) não surte efeito sobre o coeficiente de decaimento.

Diferentemente de *H. coronarium*, houve mineralização na decomposição de *U. subquadrifera*. Independente da temperatura considerada percebeu-se dois padrões possíveis para a mineralização (rendimentos de CM): (i) uma tendência crescente, de aumento das concentrações ao longo do tempo, a qual foi observada nos tratamentos C2, Zn2, Pb6 e Pb06 e (ii) uma tendência de manter os valores constantes ao longo do tempo, observada nos tratamentos C1 e Zn95.

Em relação a esse aspecto, a diferença do tratamento C1 provavelmente relacionou-se à ausência de adição de nitrato, diferente dos demais tratamentos. Lemos (1995) relatou o efeito do nitrato ($4,55 \text{ mg.L}^{-1}$ e $18,2 \text{ mg.L}^{-1}$) no aumento das taxas de consumo da matéria orgânica particulada durante a decomposição de *Scirpus cubensis*. Ainda, o nitrato é um dos possíveis aceptores de elétrons no processo de respiração anaeróbia (KING, 2005). Dessa forma, no presente trabalho, a adição de nitrato aos demais tratamentos possivelmente contribuiu para a continuidade das reações metabólicas que levam à mineralização do carbono orgânico, explicando assim a diferença de tendências observadas em CM entre o tratamento C1 e os demais.

A diferença na tendência de CM no tratamento Zn95 em relação aos demais, no entanto, provavelmente não está relacionada ao nitrato, visto que o tratamento C2 possui a mesma concentração de nitrato que o tratamento Zn95. Além de não apresentar taxas crescentes, foram constatadas no tratamento Zn95 quantidades relativamente menores de CM em relação aos demais tratamentos (Figuras 15 e 16). Dessa forma, a maior concentração de zinco possivelmente atrasou o início do processo de mineralização uma vez que a produção de CM começou mais tardiamente em relação aos demais tratamentos e, na sequência, inibiu o processo, já que essa concentração não aumentou a partir de então.

As tendências de mineralização entre os diferentes tratamentos são corroboradas ao considerarmos, ainda, o ajuste do modelo de produção de carbono mineralizado (Equações 3, 4 e 5) aos resultados observados (Tabela 11). Os menores coeficientes (independente da temperatura) foram os dos tratamentos C1 e Zn95. Isso porque o modelo cinético utilizado prevê uma produção crescente de carbono mineralizado, como a exemplo dos tratamentos C2, Zn2, Pb95 e Pb06, que apresentaram os melhores ajustes.

Os resultados de pH coadunam com essas observações. De maneira geral os meios nos diferentes tratamentos mantiveram-se ácidos. Todos os tratamentos apresentaram logo nas primeiras 24 horas queda nos valores de pH, possivelmente relacionadas com a formação de compostos intermediários como ácidos orgânicos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008) e produção de CO₂ no processo de mineralização, formando ácido carbônico que posteriormente se dissocia em íons H⁺ e bicarbonato (CUNHA-SANTINO et al., 2006). No entanto, com exceção do tratamento C1, todos os demais tratamentos apresentaram, em algum momento, uma tendência de aumento dos valores de pH (Figura 18). O tratamento Zn95 também apresentou, de maneira geral, uma tendência maior de acidificação, sem grandes picos de elevação do pH. Cunha-Santino et al. (2010) e Chiba (2011) atribuíram o aumento no pH em incubações anaeróbias a reações de desnitrificação, nas quais o nitrato é consumido gerando HCO₃⁻ e OH⁻ (RUST; AELION; FLORA, 2000). Segundo King (2005), a desnitrificação se constitui como uma possibilidade de respiração em meios anaeróbios. Dessa forma, possivelmente a ausência de aumentos no pH em C1 esteve relacionada à não adição de nitrato nesse tratamento e, no tratamento Zn95, à inibição do processo de mineralização.

Considerando os valores semelhantes de COP remanescente ao final do experimento (sob uma mesma temperatura), uma influência aparentemente aleatória dos metais sobre os coeficientes de decaimento do COP, e a tendência do CM nos diferentes

tratamentos ao longo do tempo, foi possível obter informações sobre a influência dos metais no processo de decomposição de *U. subquadripara*.

Primeiramente, o fato de os rendimentos finais de COP terem sido próximos (em uma mesma temperatura) pode indicar que os metais não apresentaram influência sobre os processos de lixiviação do COP_{LS} e de decomposição da matéria orgânica refratária no período estudado, embora os coeficientes k_4 tenham projetado tempos de meia vida diferentes para cada tratamento. Em outras palavras, embora os metais tenham permitido o decaimento do COP até teores semelhantes aos controles ao final de cem dias, os coeficientes k_4 predizem diferenças na velocidade e tempo de decomposição dos detritos em um prazo maior. A ausência de influência sobre a decomposição do COP_R nesse período pode estar relacionada ao não comprometimento da produção e/ou ação de exoenzimas, as quais são produzidas pelos decompositores e excretadas para o meio extracelular para degradação da matriz lignocelulósica (SALA; GÜIDE, 1999).

Outra possibilidade é que os tratamentos Zn95 (15°C), Pb6 (25°C) e Pb06 (15 e 25°C) tenham sim influenciado a produção/ação dessas enzimas sem alterar a quantidade de COP remanescente após cem dias. Ao estudar a digestão de celulose por ruminantes, Martinez e Church (1970) relataram concentrações ótimas de zinco para o processo, acima e abaixo das quais o rendimento da digestão foi menor. Eryavuz e Dehority (2009) encontraram que uma concentração de Zn de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, embora tenha reduzido a velocidade de digestão da celulose, não alterou a quantidade remanescente da mesma ao fim do processo. Portanto, é possível que as concentrações de metais utilizadas tenham atuado de forma semelhante ao reduzir a velocidade de decaimento do COP em alguns tratamentos.

Em segundo lugar, a análise da dinâmica do CM liberado durante a mineralização entre os diferentes tratamentos apontam para um efeito positivo do nitrato e para um efeito

inibitório da maior concentração de zinco (Zn95) no processo de mineralização. Em relação à microbiota decompositora, a degradação da matriz lignocelulósica e a mineralização do carbono orgânico são processos que ocorrem em sequência quando se trata da obtenção de energia a partir do substrato COP_R e da via metabólica denominada respiração anaeróbia. Porém esses dois processos são distintos por serem separados espacialmente e dependerem de conjuntos de enzimas diferentes. Portanto, observou-se, em relação aos detritos de *U. subquadripa* no período estudado, que a maior concentração de zinco exerceu maior influência sobre o processo de mineralização do que sobre o processo de degradação do COP (como foi constatado em *H. coronarium*).

Não foi verificada relação entre a presença de zinco e chumbo e os coeficientes k_4 , o que pode estar relacionado a alguns possíveis fatores que, embora não avaliados no presente estudo, podem representar possível explicação os resultados observados. Primeiramente, a capacidade de adsorção dos metais aos detritos. A esse respeito, Olguín et al. (2005) encontrou a superfície de *Salvinia minima* como superfície de adsorção, sendo esse o principal mecanismo de remoção de chumbo da água. Batty e Younger (2007) relataram a capacidade de adsorção de zinco por detritos de *P. australis* durante o processo de decomposição, funcionando na remoção desse metal em curto prazo. Embora uma mesma proporção de diferentes partes de *U. subquadripa* (folhas + caule; raízes) tenham sido utilizadas em cada incubação, é muito provável a presença de quantidades diferentes de folhas e caules (aqui considerados como uma fração única) entre as câmaras, uma vez que, após procedimento de secagem, as folhas se tornam difíceis de separar e quantificar. Por isso a proporção de caules e folhas foi provavelmente variável.

Considerando uma possível variação na composição do detrito, i.e. na proporção caule/folha, esta incidiu sobre as variações observadas em k_4 . A variação nessa proporção significa variação na quantidade de COP_R entre os tratamentos, uma vez que o caule

apresenta consistência diferente das folhas devido à sua função de sustentação. Portanto, se essa variação fosse significativa, uma maior proporção de caule representaria maior proporção de COP_R . Consequentemente, quanto maior a concentração COP_R , menor seria o valor de k_4 , já que quanto mais material refratário, mais demorado é o processo de decomposição. Porém, analisando os parâmetros cinéticos observamos que os tratamentos que apresentaram maiores quantidades de COP_R não necessariamente apresentaram menores valores de k_4 , e vice-versa. Alguns exemplos são os tratamentos Zn95 (25°C), C2 (25°C) e a comparação entre Pb6 nas duas temperaturas. Por essas razões descartou-se a hipótese de que a proporção caule/folha nas incubações de *U. subquadripara* sejam responsáveis pelas variações nos coeficientes de decaimento. No entanto, é possível que folha e caule apresentem capacidades de adsorção diferentes justamente pela diferença de composição (PRASAD; FREITAS, 2000).

O segundo fator a ser considerado é a quantidade e qualidade de substâncias húmicas presentes que, segundo Schulten e Schnitzer (1997), são capazes de quelar íons metálicos. As substâncias húmicas são moléculas orgânicas com variações em suas propriedades moleculares (ROCHA; ROSA, 2003) e que diferem das substâncias não húmicas (e.g. aminoácidos e proteínas) por não possuírem estrutura definida (STEVENSON, 1994). São produtos da decomposição formados pela condensação de frações da matéria orgânica detrital dissolvida (MOD) não consumidas heterotroficamente, com as frações ressintetizadas pelos microrganismos. O COD na forma de substâncias húmicas é capaz de interagir com elementos traço (ESTEVES, 1998), sendo que essa interação pode alterar a biodisponibilidade dos metais, havendo microrganismos capazes de interagir ou não com metais do meio através de espécies em forma iônica, de óxidos ou mesmo complexadas com a matéria orgânica (STERRITT; LESTER, 1980). Bezzerra, P., Bezzerra, C. e Takiyama (2009) quantificaram a capacidade de complexação dos metais Pb,

Cu e Cd pelo COD presente nas águas do rio Bacanga. Segundo o autor, a interação entre metais e matéria orgânica pode ocorrer por meio de adsorção, reações de troca catiônica e complexação. Há trabalhos, no entanto, em que não foram encontradas correlações entre COD e metais (SCHALLER et al., 2008; 2010). Schaler et al. (2011) sugere que sem o conhecimento específico da composição do COD seria impossível prever o efeito desse material na complexação e liberação de metais.

Em relação ao modelo matemático utilizado (Equação 4) apenas os tratamentos C2 e Pb06 a 25°C levaram à formação de carbono inorgânico (CM) a partir do COD (valores de k_3 diferentes de zero). Nos demais tratamentos nenhum carbono inorgânico proveniente da degradação do COD (IN_2) foi constatado ($k_3 = 0$). Os resultados de E4/E6 (inferiores a 5) revelam ainda uma predominância de ácido húmico sobre o ácido fúlvico (OSBORNE; INGLET; REDDY, 2007) em todos os tratamentos. Nesse sentido, observaram-se também valores de condutividade elétrica elevados durante todo o período experimental e em todos os tratamentos. O aumento inicial provavelmente está relacionado ao processo de lixiviação de íons presentes na planta (como também ocorreu para *H. coronarium*) e, embora a atividade heterotrófica constatada pela produção de CM tenha ocorrido, a produção de compostos carbonatados dissolvidos refratários conduziu à manutenção de valores elevados de condutividade elétrica. Portanto, todo esse conjunto de resultados relacionou-se a uma natureza refratária do COD devido à presença de substâncias húmicas. Tal característica foi também observada no trabalho de Chiba (2011).

Dessa forma, é possível que os fatores não avaliados (e.g. quantificação de metais adsorvidos pelos detritos; quantificação e caracterização da composição de substâncias húmicas), os quais podem não ser homogêneos entre as incubações, tenham influenciado diferentemente os tratamentos nas incubações de *U. subquadripara*, sendo responsáveis pelas diferenças encontradas nos valores dos coeficientes de decaimento (k_T e k_4).

A temperatura é outro fator capaz de influenciar a biodisponibilidade dos metais por determinar a solubilidade de um composto. Com relação à disparidade observada entre os tratamentos Pb6 em 15 e 25°C para *U. subquadrifera*, no entanto, não é provável que a biodisponibilidade de chumbo a 15°C tenha sido diminuída devido a precipitação em função da temperatura, uma vez que a solubilidade de nitrato de chumbo a 15°C seja de 513,4 g.L⁻¹ (CLEVER; JHONSTON, 1980).

A temperatura apresentou correlação positiva com o processo de decomposição de ambas as plantas. Em *H. coronarium* isso fica evidente pela maior média de COP remanescente ao final do experimento. Essa relação foi constatada também nos valores de k_4 (maiores a 25°C do que a 15°C, com exceção de Zn2 - iguais em ambas as temperaturas), nos tempos de meia vida do COP_R e nos valores de Q₁₀ (exceto Zn95). Em *U. subquadrifera*, embora nem todos os coeficientes k_4 tenham sido maiores a 25°C, as menores quantidades de COP remanescente e os maiores rendimentos COD e CM (Figuras 15 e 16) foram observados a 25°C, exceto em Pb2 e Zn95 para CM. Além desses, todos os valores de Q₁₀ foram superiores a 1 (Tabela 12).

A relação positiva entre a velocidade da decomposição e a temperatura também foi constatada em outros trabalhos de decomposição de macrófitas aquáticas, Cunha-Santino (1999) observou que o valor de Q₁₀ foi 1,65 para *U. breviscapa*, e 1,13 a 1,96 para *E. azurea* (BOTTINO, 2011), valores esses semelhantes, inclusive, aos encontrados no presente trabalho.

A esse respeito, a temperatura representa uma condição que interfere na velocidade das reações químicas (encontro entre reagentes), inclusive das reações enzimáticas, e também na energia de ativação das reações (DAVIDSON; JANSSENS, 2006), influenciando dessa forma a atividade microbiana, razões pelas quais o processo de decomposição teve maior velocidade, no presente trabalho, sob 25°C. A temperatura não

apresentou relação direta com os valores k_T , talvez porque o processo de lixiviação seja predominantemente de natureza física e não biológica. Outro reflexo da temperatura foi observado nos tempos de meia vida do COP_R , que, embora forneçam uma dimensão do tempo de ciclagem do carbono nos sedimentos, não podem ser tomados como absolutos e extrapolados para o ambiente, uma vez que existem outras funções de força importantes que atuam sobre o processo de decomposição *in situ* (e.g. variação nas concentrações de oxigênio, no pH, nas concentrações de nutrientes, efeitos abrasivos como da água e de macroinvertebrados).

Por fim, o Zn e o Pb apresentaram efeitos diferentes para as duas macrófitas consideradas. *H. coronarium* não sofreu mineralização sob nenhum tratamento e teve as velocidades de decaimento do COP (k_T e k_4) reduzidas ou inibidas sob a influência de Zn e Pb, o que no ambiente aquático traria consequências como acúmulo da matéria orgânica nos sedimentos e consequente diminuição da profundidade do corpo d'água, além da toxicidade a outros organismos que integram a cadeia de detritos. Já para *U. subquadrifera* foi observada mineralização dos detritos e o efeito dos metais foi possivelmente tamponado por alteração da biodisponibilidade dos contaminantes. As diferenças dos efeitos do Zn e Pb sobre as duas espécies de macrófitas aquáticas sugerem ainda que a diferença de sensibilidade dos microrganismos envolvidos na decomposição seja um fator determinante do papel dos metais como função de força do processo de decomposição.

5. Conclusão

Conclui-se assim que tanto o Zn quanto o Pb podem atuar como funções de força no processo de decomposição nos ecossistemas aquáticos, inibindo ou reduzindo a atividade heterotrófica. Também, conclui-se que o efeito do Zn e Pb foram diferentes para

H. coronarium e *U. subquadripara* e que o zinco pode atuar de maneira independente nos processos de decaimento do COP e mineralização.

Ainda, o efeito do Zn e do Pb sobre a decomposição é provavelmente condicionado pela capacidade de adsorção destes metais pelos detritos e substâncias húmicas produzidas (alterando dessa forma a biodisponibilidade dos mesmos), bem como pela sensibilidade dos organismos decompositores envolvidos.

Portanto, os efeitos inibitórios dos metais e sua incorporação como funções de força em modelos matemáticos que pretendam descrever o processo de decomposição devem considerar esses fatores, os quais conferem variabilidade às respostas do processo à presença destes contaminantes.

6. Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1987. *NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Rio de Janeiro.

ALBUQUERQUE, L. B. *Entomofauna aquática do litoral de dois reservatórios da região de São Carlos – SP*. 1990. 94p. Dissertação (Mestrado). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1990.

ALLOWAY, B. J. 2008. *Zinc in soils and crop nutrition*. Brussels/Paris: International Zinc Association/International Fertilizer Industry Association.

ALLOWAY, B. J. 2013. *Heavy metals in soils*. 3^a ed. Dordrecht/Holanda: Springer Science & Business Media. 2013. 631p.

ANDREW, C.; EUGENE, R.; RODGER, B. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Ed. 22. São Paulo: Pharmabooks Importados, 2012. 1496p.

APPENROTH, K.J. Definition of “heavy metals” and their role in biological systems. In: SHERAMETI, I.; VARMA A. (eds.) *Soil heavy Metals, Soil Biology*. Berlin: Springer, 2010. 492p.

ATSDR (a). Toxicological Profile for Lead. 2007. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>>. Acesso em: agosto de 2011.

ATSDR (b). ToxGuide TM for Lead. 2007. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-13.pdf>>. Acesso em: agosto de 2011.

AZABOU, S.; MECHICHI, T.; SAYADI, S. 2007. Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate-reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source. Tunisia. *Minerals Engineering*, 20: 173–178.

AZIZ, M.A.; HABIB, M.R.; KARIM, M.R. Antibacterial and Cytotoxic Activities of *Hedychium coronarium* J. Koenig. *Research Journal of Agriculture & Biological Sciences*, vol. 5, n° 6, p. 969-972. 2009.

BAIO, J.A.F. *Avaliação da contaminação nos principais corpos d'água do município de São Carlos/SP*. 2009. 111p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

BATTLE, J.; M.; MIHUC, T. B. Decomposition dynamics of aquatic macrophytes in the lower Atchafalaya, a large floodplain river. *Hydrobiologia*, vol. 418, n°1, p. 123-136. 2000.

BATTY, L.C.; YOUNGER, P.L. The effect of pH on plant litter decomposition and metal cycling in wetland mesocosms supplied with mine drainage. *Chemosphere*, vol. 66, n° 1, p. 158-164. 2007.

BEGON, M.; THOUSAND, C.R.; HARPER, J.L. *Ecology: From Individuals to Ecosystems*. 4th ed. Malden/Massachusetts: Blackwell Publishing Ltd. 2006. 752.

BERG, B.; McLAUGHERTY, C. *Plant litter: Decomposition, humus formation, carbon sequestration*. 2nd ed. Heidelberg/Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 338p.

BEZERRA, P.S.S.; TAKIYAMA, L.R.; BEZERRA, C.W.B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. *Acta Amazonica*, vol.39, n° 3, p. 639 – 648. 2009.

BIANCHINI JR., I. The degradation process of organic matter in reservoirs. Hydropower plants and greenhouse gas emissions. In: ROSA, L.P., dos SANTOS, M.A. (Eds.), *Energy Planning Program*. Rio de Janeiro: COPPE Report/Ed, 1997, p. 6–27.

BIANCHINI JR.; CUNHA-SANTINO, M.B. The decomposition of drowned biomass during filling of reservoirs. In: SANTOS, M.A.; ROSA, L.P. *Global warming and hydroelectric reservoirs*. COPPE/UFRJ – Eletrobrás, Rio de Janeiro, 2005, p. 55-66.

BIANCHINI JR., I.; PACOBAHYBA, LD.; CUNHA-SANTINO, MB. Aerobic and anaerobic decomposition of *Montrichardia arborescens* (L.) Schott. *Acta Limnologica Brasiliensia*, vol. 14, n° 3, p. 27-34. 2002.

BIANCHINI JR., I.; CUNHA-SANTINO, M.B. Model parameterization for aerobic decomposition of plant resources drowned during manmade lakes formation. *Ecological Modelling*, vol. 222, p. 1263-1271. 2011.

BIANCHINI JR., I.; CUNHA-SANTINO, MB.; PANHOTA, RS. Oxygen uptake from aquatic macrophyte decomposition from Piraju Reservoir (Piraju, SP, Brazil). *Brazilian Journal of Biology*, vol. 71, no. 1, p. 27-35. 2011.

BITAR, A. L.; ANTONIO, R.M.; BIANCHINI JÚNIOR, I. Degradação anaeróbia de folhas, galhos, cascas e serapilheira. *Acta Limnologica Brasiliensia*, Vol. 14, n° 2, p. 17-26. 2002.

BOTTINO, F. *Diversidade, biomassa e decomposição de macrófitas aquáticas no Reservatório Itupararanga – SP*. 2011. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CAVENAGHI, A.L. CAVENAGHI, A.L.; VELINI, E.D.; GALO, M.L.B.T.; CARVALHO, F.T.; NEGRISOLI, E.; TRINDADE, M.L.B.; SIMIONATO, J.L.A.. 2003. Caracterização da qualidade de água e sedimento relacionados com a ocorrência de plantas aquáticas em cinco reservatórios da bacia do rio Tietê. *Planta Daninha*, v. 21, n. spe, p. 43-52.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, vol.99, p. 4044-4064. 2008.

CHEN, I.N.; CHEN-CHIN, C.; CHANG-CHAI, N.G.; CHUNG-YI, W.; YUAN-TAY, S.; TSU-LIANG, C. Antioxidant and antimicrobial activity of Zingiberaceae plants in Taiwan. *Plant Foods for Human Nutrition*, vol.63, n° .1, p. 15-20. 2008.

CHIBA, W.A.C. Decomposição aeróbia e anaeróbia *in vitro* de *Egeria densa* Planch. e *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle de reservatórios tropicais. 2011, 85f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2011.

CHIBA, W.A.C.; CUNHA-SANTINO, M.B.; BIANCHINI JR, I. Anaerobic decomposition of a native and an exotic submersed macrophyte in two tropical reservoirs. *Brazilian Journal of Biology*, vol. 73, n° 2, p. 299-307. 2013.

CLEVER, J.H.; JOHNSTON, F.J. The solubility of some sparingly soluble lead salts: An evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 9, p. 751- 784. 1980.

COTRUFO, M.F.; DE SANTO, A.V.; ALFANI, A.; BARTOLI, G.; DE CRISTO-FARO, A. Effects of urban heavy metal pollution on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods. *Environmental Pollution*, vol. 89, n° 1, p. 81-87. 1995.

COUTO, O.S.; CORDEIRO, R.M.S. *Manual de reconhecimento de espécies vegetais da restinga do Estado de São Paulo*. São Paulo: Centro de Editoração da Secretaria do Meio Ambiente, 2005. 44 p.

CUNHA-SANTINO, M. B.; FUSHITA, A. T.; BIANCHINI JR., I. Caracterização dos ambientes aquáticos do *campus* da UFSCar (submetido).

CUNHA, M.B.; BIANCHINI JR., I. Degradação anaeróbia de *Cabomba piauhyensis* e *Scirpus cubensis*: cinéticas de formação de gases. *Acta Limnologica Brasiliensia*, vol. 11, n° 1, p. 15-26. 1999.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR., I. Humic substance mineralization from a tropical oxbow lake (São Paulo, Brazil). *Hydrobiologia*, vol. 236, p. 34-44. 2002.

CUNHA-SANTINO, M.B.; BIANCHINI JR.; I., GIANOTTI, E.P.; SILVA, EL. Degradação anaeróbia de macrófitas aquáticas da Lagoa do Infernã: metanogênese. In SANTOS, J.E.; PIRES, J.S.R.; MOSCHINI, L.E. (Eds.). *Estudos Integrados em Ecossistemas - Estação Ecológica de Jataí*. São Carlos: EdUFSCar. 2006. p. 143-158.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR., I. Modelos matemáticos aplicados ao estudo de decomposição de macrófitas aquáticas. *Oecologia Brasiliensis*, vol. 10, n° 2, p. 154-164. 2006.

CUNHA-SANTINO, M.B.; BIANCHINI, JR.; OKAWA, M.H. The fate of *Eichhornia azurea* (Sw.) Kunth. detritus within a tropical reservoir. *Acta Limnologica Brasiliensia*, vol. 22, n° 2, p; 109-121. 2010.

CUNHA-SANTINO, M.B.; BIANCHINI JR., I. *Colonização de macrófitas aquáticas em ambientes lênticos*. Boletim da Ablimno, n° 39. 2011. Disponível em: <
[http://www.ablimno.org.br/boletins/pdf/bol_39\(1-2\).pdf](http://www.ablimno.org.br/boletins/pdf/bol_39(1-2).pdf)>. Acesso em: janeiro de 2014.

DANGLES, O.; GESSNER, M. O.; GUEROLD, F.; CHAUVET, E. Impacts of stream acidification on litter breakdown: implications for assessing ecosystem functioning. *Journal of Applied Ecology*, vol.41, p. 365–378. 2004a.

DANGLES, O.; MALMQVIST, B.; LAUDON, H. Naturally acid freshwater ecosystems are diverse and functional: evidence from boreal streams. *Oikos*, vol. 104, p. 149–155. 2004b.

DAVIDSON, E.A.; JANSSENS, I.A. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature Reviews*, vol. 440, n° 9, p. 165 –173. 2006.

DHIR, B. *Phytoremediation: role of aquatic plants in environmental clean-up*. New Delhi: Springer India, 2013. 111 p.

DINKA, M.; SZABÓ E. A.; TÓTH, I. Changes in nutrient and fiber content of decomposing *Phragmites australis* litter. *International Review of Hydrobiologia*, vol.89, n° 5-6, p. 519–535. 2004.

ECKENFELDER, W. W. *Industrial water pollution control*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 584p.

EBRAHIMPOUR, M.; MUSHRIFAH, I. Heavy metal concentrations (Cd, Cu and Pb) in five aquatic plant species in Tasik Chini, Malaysia. *Environmental Geology*, vol. 54, p. 689–698. 2008.

ESTEVEES, F.A. *Fundamentos de Limnologia*. 2^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 575p.

ERYAVUZ, A. & DEHORITY, B.A. 2009. Effects of supplemental zinc concentration on cellulose digestion and cellulolytic and total bacterial numbers in vitro. *Animal Feed Science and Technology*, vol. 151, p. 175-183. 2009.

FAGERIA, N. K. *The use of nutrients in crop plants*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis. 2009, 448 p.

FONSECA, A.L.S.; MARINHO, C.C.; ESTEVES, F.A. 2013. Dynamics of dissolved organic carbon from aerobic and anaerobic decomposition of *Typha domingensis* Pers. and

Eleocharis interstincta (Vahl) Roem. & Schult. in a tropical coastal lagoon. *Acta Limnologica Brasiliensia*, vol. 25. Nº 3, p. 279-290. 2013.

FUZZARI, L.M. 2006. *Estudos das comunidades de macroinvertebrados Bentônicos das Represas do Monjolinho e do Fazzari no Campus da UFSCar, município de São Carlos, SP*. 2006. 80p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006.

GONÇALVES, M.F. *Variação temporal e espacial da presença dos metais pesados Cd, Cr, Ni, Pb, Zn na bacia do rio Barigüi e identificação de suas fontes potenciais*. 2008. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Naturais) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2008.

HUDSON, T.L.; FOX, F.D.; PLUMLEE, G.S. 1999. *Metal Mining and the Environment*. Alexandria: American Geological Institute.

ILZSG – INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP. Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=1>>. Acesso em abril de 2012.

IZA (INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION). *History of Zinc*. Disponível em: <http://www.zinc.org/basics/history_of_zinc>. Acesso em: 10 de outubro de 2013.

JARRELL, K.F., SPOTT, G.D., MATHESON, A.T. Intracellular potassium concentration and relative acidity of the ribosomal proteins of methanogenic bacteria. *Canadian Journal of Microbiology*, vol.30, p. 663–668. 1984.

JENKINSON, D.S. Studies on the decomposition of plant material in soil. V: The effect of plant cover and soil type on the loss of carbon from ¹⁴C-labelled ryegrass. *European Journal of Soil Science*, vol. 19, p. 25-39.

JORGENSEN, S. E., FATH, B. D. *Fundamentals of Ecological Modelling: Applications in Environmental Management and Research Developments in Environmental Modelling*. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2011. 399p.

JOY, B.; RAJAN, A.; ABRAHAM, E. 2007. Antimicrobial activity and chemical composition of essential oil from *Hedychium coronarium*. *Phytotherapy Research*, vol. 21, n° 5, p. 439-43. 2007.

KING, G.M. Ecophysiology of microbial respiration. In: del GIORGIO, P.A.; WILLIAMS, P.J. le B. (ed). *Respiration in Aquatic Ecosystems*. New York: Oxford University Press Inc., 2005. 315p.

KISSMANN, K. G; GROTH, D. *Plantas infestantes e nocivas*. São Paulo: Basf Brasileira, 1991. 608p

LEMOS, R.M.A. *Ensaio de decomposição de Nephrocistium lunatum* W. West (CHLOROPHYCEAE) e de *Scirpus cubensis* Poepp & Kunth (CYPERACEAE) da Lagoa

do Infernãõ (SP – Brasil). 1995. 169p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1995.

LEWIS, J. *Lead Poisoning: A historical Perspective*. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/aboutepa/lead-poisoning-historical-perspective>>. Acesso em: 10 de outubro de 2013.

LORENZI, H. *Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas, tóxicas e medicinais*. 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 1991. 440 p.

LOUSIER, J.D.; PARKINSON, D. Litter decomposition in a cool temperate deciduous forest. *Canadian Journal of Botany*, vol.54, p. 419-436. 1976.

LUCINDA, I. *Estudo de comunidades planctônicas (bacterioplâncton, nanoflagelados, fitoplâncton e zooplâncton) em um pequeno reservatório tropical - experimentos com mesocosmos*. 2007. 249p. (Tese de Doutorado). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2007.

MACEDO, J. F. 1997. O gênero *Hedychium* Koenig (Zingiberaceae) no Estado de Minas Gerais. *Daphne*, vol. 7, n. 2, p. 27-31.

McCARTY, P.L., McKINNEY, R. Salt toxicity in anaerobic digestion. *Journal of Water Pollution Control Federation*, vol. 33, p. 399–415. 1961.

MARTINEZ, A.; CHURCH, D.C. Effect of various mineral elements on *in vitro* rumen cellulose digestion. *Journal of Animal Science*, vol. 31, p. 982–990. 1970.

MERRIX, F.L.; LEWIS, S.J., ORMEROD, S.J. The effects of low pH and palliative liming on beech litter decomposition in acid-sensitive streams. *Hydrobiologia*, vol. 571, n° 1, p. 373-381. 2006.

MÜLLER, V. *Bacterial Fermentation*. Disponível em:
<<http://web.oranim.ac.il/courses/microbiology/Bacterial%20Fermentation%20Nature.pdf>
>. Acesso em: março de 2014.

NAQVI, S.M. & RIZVI, S.A. 2000. Accumulation of chromium and copper in three different soils and bioaccumulation in an aquatic plant, *Alternanthera philoxeroides*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*.vol 65, p. 55-61.

NAS - NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. *Methane generation from human, animal, and agricultural wastes*, Washington, D.C., USA. 1977. Disponível em:
<http://agrienvarchive.ca/bioenergy/download/methane_generation_1977.pdf>. Acesso em março de 2014.

NUGENT, C.E.; ATCHINSON, G.J.; NELSON, D.W.; MCINTOSH, A.W. The effects of heavy metals on microbial biomass in sediments of palestine lake. *Hydrobiologia*, vol. 70, n°1-2, p. 69-73. 1980.

ODUM, E. P. *Fundamentos de Ecologia*. 6ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 823p.

OLGUÍN, E.J.; SÁNCHEZ-GALVÁN, G.; PÉREZ-PÉREZ, T.; PÉREZ-OROZCO, A. Surface adsorption, intracellular accumulation and compartmentalization of Pb(II) in batch-operated lagoons with *Salvinia minima* as affected by environmental conditions, EDTA and nutrients. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol. 32, p. 577-586. 2005.

OSBORNE, T.Z.; INGLET, P.W.; REDDY, K.R. The use of senescent plant biomass to investigate relationships between potential particulate and dissolved organic matter in a wetland ecosystem. *Aquatic Botany*, vol. 86, p. 53-61. 2007.

PAESE, A. *Caracterização e análise ambiental do campus da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP*. 1997. 83p. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) – Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1997.

PARK, S.; CHO, K. Nutrient leaching from leaf litter of emergent macrophyte (*Zizania latifolia*) and the effects of water temperature on the leaching process. *Korean Journal of Biological Sciences*, vol. 7, p. 289-294. 2003.

PIECZYNSKA, E. Detritus and nutrient dynamics in the shore zone of lakes: a review. *Hydrobiologia*, vol. 251, p. 49-58. 1993.

PIO CORRÊA, M. *Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas*. Vol. 6. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1984.

PRASAD, M.N.V.; FREITAS, H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak). *Environmental Pollution*, vol. 110, p. 277-283. 2000.

PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. *Numerical Recipes in C: the art of scientific computing*. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.

SCHÖNNENBECK, M.; NEUMANN, F. *History of zinc, its production and usage*. RHEINZINK. Disponível em: <http://www.rheinzink.com/fileadmin/inhalt/bilder/ebooks/751175000503326760d77f/index_en.html>. Acesso em: 10 de outubro de 2013.

RIVEIRO, C.; CHIRENJE, T.; MA, L.Q.; MARTINEZ, G. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. *Geoderma*, vol. 123, p. 355-361. 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. *Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas*. São Paulo: Editora UNESP, 2003. 138 p.

ROCHE, R.; MENÉNDEZ, J.; HERNÁNDEZ, J. E. Características morfológicas indispensables para la clasificación de especies del género *Brachiaria*. *Pastos Forrages*, v. 13, p. 205-222, 1990.

ROMEIRO, F. & BIANCHINI JR., I. Anaerobic decomposition of different parts of *Scirpus cubensis*: kinetics and gas production. *Acta Limnologica Brasiliensia*, vol. 18, n° 2, p. 145-152. 2006.

RUST, C.M; AELION, C.M; FLORA, J.R.V. Control of pH during denitrification in subsurface sediment microcosms using encapsulated phosphate buffer. *Water Research*, vol. 34, n° 5, p. 1447-1454. 2000.

SABBAG, A.F. & ZINA, J. Anurans of a riparian forest in Sao Carlos, state of São Paulo, Brazil. *Biota Neotropica*, vol.11, n.3, p. 179-188 . 2011.

SADLER, W.R.; TRUDINGER, P.A. The inhibition of microorganisms by heavy metals. *Mineralium Deposita*, vol. 2, p. 158-168, 1967.

SALA, M.M. & GÜDE, H. Role of protozoans on the microbial ectoenzymatic activity during the degradation of macrophytes. *Aquatic Microbial Ecology*, vol. 20, p. 75-82. 1999.

SANGIORGIO, F.; BASSET, A., PINNA, M.; SABETTA, L.; ABBIATI, M.; PONTI, M.; MINOCCI, M.; ORFANIDIS, S.; NICOLAIDOU, A.; MONCHEVA, S.; TRAYANOVA, A.; GEORGESCU, L.; DRAGAN, S.; BEQIRAJ, S.; KOUTSOUBAS, D.; EVAGELOPOULOS, A.; REIZOPOULOU, S. Environmental factors affecting *Phragmites australis* litter decomposition in Mediterranean and Black Sea transitional

waters. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, vol. 16, p. 16-26. 2008.

SAXENA, J.; HOWARD, P.H. Environmental transformation of alkylated and inorganic forms of certain metals. *Advances in Applied Microbiology*, vol. 21, p. 185-226. 1977.

SCHALLER, J.; WEISKE, A.; MKANDAWIRE, M.; DUDEL, E.G. Enrichment of uranium in particulate matter during litter decomposition affected by *Gammarus pulex* L. *Environmental Science & Technology*, vol. 42, p. 8721–8726. 2008.

SCHALLER, J.; WEISKE, A.; MKANDAWIRE, M.; DUDEL, E.G. Invertebrates control metals and arsenic sequestration as ecosystem engineers. *Chemosphere*. vol. 79, p. 169–73. 2010.

SCHALER, J.; BRACKHAGE, C.; MKANDAWIRE, M.; GERT DUDEL, E. Metal/metalloid accumulation/remobilization during aquatic litter decomposition in freshwater: A review. *Science of total Environment*. vol. 409, p. 4891 – 4898. 2011.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structure for soil organic matter and soils. *Soil Science*, Baltimore, vol.162, p. 115-130. 1997.

SCOTT, E.E.; PRATER, C.; NORMAN, E.; BAKER, B.C.; EVANS-WHITE, M.; THAD

SCOTT, J. Leaf-litter stoichiometry is affected by stream water phosphorus concentrations and litter type. *Freshwater Science*, vol. 32, n. 3, p. 753-761. 2013

SHILLA, D.; ASAEDA, T.; FUJINO, T.; SANDERSON, B. Decomposition of dominant submerged macrophytes: implications for nutrient release in Myall Lake, NSW, Australia. *Wetlands Ecology and Management*, vol. 14, p. 427–433. 2006.

SILVA, D. J. *Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1981. 166p.

SILVA, L.A.; MARTINS, C.R.; ANDRADE, J.B. Por que todos os nitratos são solúveis? *Química Nova*, vol. 27, n° 6, p. 1016-1020. 2004

SILVA, F., OLIVEIRA, H., ESCARPINATI, S., FONSECA-GESSNER, A., PAULA, M.. Colonization of leaf litter of two aquatic macrophytes, Mayaca fluviatilis Aublet and Salvinia auriculata Aublet by aquatic macroinvertebrates in a tropical reservoir. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, vol. 6. 2011 (a). Disponível em: <http://www.ambi-agua.net/seer/index.php/ambi-agua/article/view/497>. Acesso em: 02 de outubro de 2014.

SILVA, D.S.; CUNHA-SANTINO, M.B.; MARQUES, E.E.; BIANCHINI JR., I. The decomposition of aquatic macrophytes: bioassays versus *in situ* experiments. *Hydrobiologia*, vol. 665, p. 219-227. 2011 (b).

SOUZA, H. B.; DERÍSIO, J. C. Guia técnico de coleta de amostras de água. São Paulo: CETESB, 1977. 257p.

STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. Interactions of heavy metals with bacteria. *Science of Total Environment*, vol.14, p.5-17. 1980.

STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition and reaction*. 2nd.ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

STRIXINO, G.; TRIVINHO-STRIXINO, S. Comunidades de Chironomidae (Diptera) em lagos artificiais: significado dos diferentes povoamentos. In: *Seminário Regional de Ecologia 6*, São Carlos. 1989. p. 151-168.

SUNDA, W.G. Trace metal/Phytoplankton Interactions in the Sea. In: BIDOGLIO, G.; STUMM, W. *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers Local, 1994. p. 213-248.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. 1992. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos no recôncavo baiano. *Química Nova*, São Paulo, vol. 5, p. 147-153.

TEUTON, T.C., UNRUH, J.B BRECKE, B.J., MACDONALD, G.E., MILLER, G.L. & DUCAR, J.T. 2004. Tropical signalgrass (*Urochloa subquadripara*) control with pre-emergence and post-emergence applied herbicides. *Weed Technology*, vol.18, n. 2, p. 419-425.

THOMAZ, S.M.; MORMUL, R.P.; MICHELAN, T.S. Espécies exóticas e invasoras no Brasil: a grande preocupação com macrófitas aquáticas. *Boletim Ablimno*, n° 39(1). p. 1-4. 2011.

TONNIN, A.M.; HEPP, L.U. Effects of nitrate enrichment on leaf litter decomposition. *Acta Limnologic Brasiliensia*, vol. 23, n° 1, p. 86-94. 2011.

TRIVINHO-STRIXINO, S.; SIQUEIRA, T. New species of *Beardius Reiss* et Sublette, 1985 (Diptera, Chironomidae) from Southeastern Brazil. In: ANDERSEN, T. (ed) *Contribution to the Systematics and Ecology of Aquatic Diptera - A Tribute to Ole A. Sæther*. Columbus: The Caddis Press, 2007, p.281-286.

TROPICOS.ORG. 2014. Missouri Botanical Garden. Disponível em <<http://www.tropicos.org/Name/25538653?tab=synonyms>>. Acesso em 26/03/2013.

WEN-XIONG, W. Prediction of metal toxicity in aquatic organisms. *Chinese Science Bulletin*, vol. 58, n. 2, p. 194-202, 2013.

WETZEL, R.G. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 3^a ed. Philadelphia: Academic Press, 2001. 1006 p.

ZUMFT, W. G. 1997. Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, vol. 61, p. 533–616.

7. Apêndices

7.1 Concentração de fibras em *H. coronarium*

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina presentes no caule e nas folhas de *H. coronarium* estão relacionados na Tabela 13. As folhas de *H. coronarium* (do tipo coriáceas) contêm maior teor de hemicelulose e lignina (este último, polímero de difícil degradação) em relação ao caule da planta, o qual por sua vez contém maior teor de celulose e cerca de metade da quantidade de lignina das folhas.

Tabela 13: Teor (%) de fibras nos tecidos de *H. coronarium*.

	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Fibras totais (Somatória)	Conteúdo livre de fibras
Folha	22,74	32,19	11,45	66,38	33,62
Caule	36,09	23,8	5,26	65,15	34,85

7.2 Concentração de fibras em *U. subquadripa*

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina presente no caule e folhas de *U. subquadripa* estão relacionados na Tabela 14.

Tabela 14: Teor (%) de fibras nos tecidos de *U. subquadripa*.

	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Fibras totais (Somatória)	Conteúdo livre de fibras
Caule e Folhas	33,38	34,56	4,94	72,88	27,12
Raízes	29,11	36,72	8,68	74,51	25,49

As folhas e caules de *U. subquadripa* apresentam um teor de lignina bem menor em relação à quantidade de celulose e hemicelulose presente nessas estruturas. As raízes por sua vez apresentam duas vezes mais lignina que o caule e folha. As percentagens de hemicelulose e celulose nas raízes são próximas às encontradas nos caules e folhas.