

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Remediação de Sedimentos Eutróficos da Represa Ibirité  
(MG) pela Adição de Nitrato e *Phoslock*<sup>TM</sup>: Experimentos  
em Laboratório**

**Thaís Mariana Yamada\***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto

**\* bolsista CNPq**

São Carlos - SP  
2010

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

Y19rs

Yamada, Thaís Mariana.

Remediação de sedimentos eutróficos da Represa Ibitité (MG) pela adição de nitrato e Phoslock™ : experimentos em laboratório / Thaís Mariana Yamada. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

211 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química analítica. 2. Remediação. 3. Sedimentos. 4. Eutrofização. 5. Nitrato de cálcio. 6. Phoslock™. I. Título.

CDD: 543 (20ª)

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

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Thaís Mariana Yamada**, realizada em 20 de dezembro de 2010:*



---

Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto



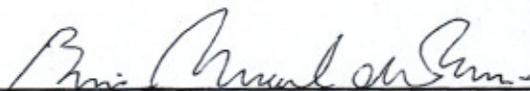
---

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini



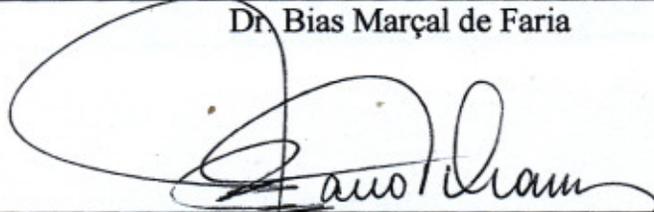
---

Prof. Dr. Francisco Antonio Rodrigues Barbosa



---

Dr. Bias Marçal de Faria



---

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

*Aos meus amados pais, Mário (in memoriam)  
e Marilda pelo amor incondicional*

*Ao meu noivo Nuno pelo carinho, presença e amor constantes*

*Aos queridos Dé e Raça por sempre me incentivarem*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio A. Mozeto pela oportunidade concedida, confiança, orientação e apoio irrestrito durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro S. Fadini sempre disposto a contribuir com valiosas sugestões e discussões despendidas a ao longo deste trabalho

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

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

Ao Dr. Marcos R. L Nascimento (CNEN-Poços de Caldas) pela realização das análises de metais, semi-metais e não-metais.

À Dra. Clarice Botta (Laboratório de Ecotoxicologia, CHREA-USP) por viabilizar a realização dos ensaios de toxicidade.

À Prof. Dra. Rosa Galvez (Université Laval, Quebec-Canadá) por possibilitar a realização da extração seqüencial de metais e também pela orientação durante estágio em Quebec, no período de julho a novembro de 2009.

À Claudia Zanetti (REGAP-PETROBRAS), Paulo Rubens Cabral, Priscila Reis da Silva, Eduardo Platte e Bias M. de Faria (CENPES-PETROBRAS) pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

À todos do LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho, em especial a Ana Paula e Aline pela ajuda nas análises químicas de nutrientes dos ensaios definitivos em microcosmos.

Ao técnico e amigo Luiz A. Joaquim pela realização das coletas na represa e pelas divertidas “aventuras” em Ibirité.

Às ex-alunas do LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar e queridas amigas: Helena, Daniele, Ana Luiza, Marina e Luciana que participaram do Projeto Ibirité – Fase II e da realização dos experimentos em microcosmos.

À todos participantes da Fase II do Projeto Ibirité pelas importantes contribuições e discussões ocorridas durante as oficinas do projeto, em especial ao Prof. Francisco

Barbosa (Laboratório de Limnologia, ICB-UFMG) pelas sugestões e incentivo a esse trabalho.

Ao Dr. Ronaldo Torres, colega no LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar, por todas as contribuições e principalmente pela ajuda com as análises estatísticas.

À minha querida grande amiga Ana Paula pela ajuda incondicional durante os experimentos, pela ajuda na realização dos testes de toxicidade e também pelas valiosas e produtivas discussões.

À todos os amigos que já passaram pelo LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar: Fernando, Dalva, Júlio, Érida e André no período de realização desta tese.

À querida Lurdinha pela ajuda em todas as questões administrativas e pelo incentivo e apoio durante todo trabalho.

À Cássia pela amizade, momentos de descontração e colaboração nas determinações de compostos orgânicos nas amostras estudadas.

Ao Vitor Mendez do LCE-DEMA/UFSCar pela realização das análises microscopia eletrônica de varredura.

Aos alunos da Empresa Júnior de Estatística (DE/UFSCar) pelos bons serviços prestados na realização das análises estatísticas.

À Sarah Groves e Nigel Trail da empresa *Phoslock Water Solution Ltda* e Tiago F. Ferreira, representante da empresa no Brasil, pela doação do material (*Phoslock™*) utilizado dos experimentos em microcosmos e pela ajuda durante os ensaios em microcosmos.

Aos meus familiares e todos os amigos pela compreensão e amor incondicionais.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Reações de oxidação da matéria orgânica para diferentes receptores de elétrons (JORGENSEN, 2009).....	13
TABELA 5.1 - Coordenadas geográficas e identificação dos pontos amostrados na Represa Ibirité e cursos de água.....	24
TABELA 5.2 - Parâmetros cromatográficos das análises de HPA.....	39
TABELA 5.3 - Parâmetros cromatográficos das análises de alcanos.....	40
TABELA 5.4 - Resumo das análises realizadas após a desmontagem dos microcosmos utilizados nos experimentos com adição de nitrato de cálcio. ....	49
TABELA 5.5 - Resumo das análises realizadas após a desmontagem dos microcosmos utilizados nos experimentos com adição Phoslock™.....	53
TABELA 6.1 - Variáveis físico-químicas determinadas in situ na coluna de água da Represa Ibirité e tributários.....	55
TABELA 6.2 - Valores-guias de unidade de águas intersticiais (VGUTAI) para os pontos amostrados na Represa Ibirité e tributários .....	66
TABELA 6.3 - Resultados da diferença $\Sigma[MES] - [SVA]$ para as amostras de sedimento dos diferentes pontos estudados. ....	76
TABELA 6.4 - Produto de solubilidade (kps) para sulfetos metálicos.....	76
TABELA 6.5 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) metais extraídos simultaneamente (MES), para os sedimentos da Represa Ibirité e tributários.....	77
TABELA 6.6 - Razão entre os hidrocarbonetos de cadeia longa e os de cadeia curta para as amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários.....	82
TABELA 6.7 - Valores de <i>CPI</i> para as amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários.....	84
TABELA 6.8 - Índices de distribuição aplicados para determinação de fontes de HPA nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água.....	88
TABELA 6.9 - Alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) determinada nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	93
TABELA 6.10 - Porcentagem de redução de ortofosfato nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	107
TABELA 6.11 - Balanço de massas de nitrogênio para os microcosmos-controle e tratamento em cada um dos períodos de incubação dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	113
TABELA 6.12 - Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) da diferença $\Sigma[MES] - [SVA]$ para as amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	118
TABELA 6.13 - Valores de CE50; 48h (%) do organismo <i>C. silvestrii</i> utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	132

TABELA 6.14 - Valores de CE50; 48h (%) do organismo <i>C. silvestrii</i> utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	133
TABELA 6.15 - Potencial redox e pH determinados nas amostras de água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	137
TABELA 6.16 - Potencial redox e pH determinados nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .	138
TABELA 6.17 - Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de ortofosfato determinado nas amostras de água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	141
TABELA 6.18 - Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de P total nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	141
TABELA 6.19 - Concentração ( $\text{g kg}^{-1}$ ) de P total e P biodisponível nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	142
TABELA 6.20 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de nitrogênio inorgânico dissolvido (nitrato, nitrito e N-amoniacal) nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .	143
TABELA 6.21 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de N total nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	143
TABELA 6.22 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de sulfato nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	144
TABELA 6.23 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de COD nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	144
TABELA 6.24 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Fe (II) nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	144
TABELA 6.25 - Porcentagem (%) de C, N e S totais nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	145
TABELA 6.26 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de HPA nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .	146
TABELA 6.27 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de alcanos nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .	147
TABELA 6.28 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de SVA e MES nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	148
TABELA 6.29 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de MES-Cu e MES-Zn nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	148

TABELA 6.30 - Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) da diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ para as amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .....	149
TABELA 6.31 - Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de metais nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .	150
TABELA 6.32 - Resultados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais nas amostras de coluna de água e água intersticial dos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .....	151
TABELA 6.33 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo <i>C. silvestrii</i> utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de coluna de água dos microcosmos- controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . 154	
TABELA 6.34 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo <i>C. silvestrii</i> utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de água intersticial dos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .....	155
TABELA 6.35 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo <i>C. xanthus</i> utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . .....	155

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Imagem de satélite da Represa Ibitié/MG e da REGAP/Petrobras (Imagem do Google Earth®. Acesso em 15/11/2010).....	4
FIGURA 3.2 - Localização da Represa Ibitié (MG) e seus principais cursos de água tributários.....	5
FIGURA 5.1 - Draga Birge-Ekman utilizada na coleta de sedimento superficial (a e b) e coleta de amostras de água utilizando uma bomba de imersão (c e d).....	23
FIGURA 5.2 - Localização dos pontos amostrais coletados na Represa Ibitié e cursos de água. ....	25
FIGURA 5.3 - Fotos dos diferentes pontos de coletos na Represa Ibitié (a,b e c) e cursos de água (d, e e f).....	26
FIGURA 5.4 - Acondicionamento das amostras coletadas durante a montagem dos experimentos: (a) e (b) sedimento e (c) amostras de água da interface sedimento-coluna de água. ....	46
FIGURA 5.5 - Montagem dos microcosmos: (a) aplicação das amostras de sedimento, (b) adição da solução de nitrato, (c) aplicação das amostras de água, (d) fechamento com tampa de rosca plástica e (e) cobertura com folhas de papel alumínio.....	47
FIGURA 5.6 - Desmontagem dos microcosmos: (a) retirada da coluna de água utilizando uma bomba submersa e (b) retirada das amostras de sedimento.....	48
FIGURA 5.7 - Montagem dos microcosmos: (a) aplicação das amostras de sedimento, (b) aplicação das amostras de água, (c) adição da suspensão de <i>Phoslock</i> ™, (d) <i>Phoslock</i> ™ e (e) cobertura com folhas de papel alumínio. ....	51
FIGURA 6.1 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de nutrientes dissolvidos nas amostras de água superficial, interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentos coletadas na Represa Ibitié e tributários. ....	59
FIGURA 6.2 - Concentração de P total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e N total ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nas amostras de água superficial, interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentos coletadas na Represa Ibitié e tributários. ....	61
FIGURA 6.3 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais detectados nas amostras de água superficial e da interface sedimento-coluna de água coletadas na Represa Ibitié e tributários.....	62
FIGURA 6.4 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais e semi-metais detectados nas amostras de água intersticial dos sedimento da Represa Ibitié e tributários.....	64
FIGURA 6.5 - Concentração ( $\text{ng L}^{-1}$ ) de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de águas superficiais, interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentos da Represa Ibitié e cursos de água.....	68
FIGURA 6.6 - Concentração de alcanos totais ( $\text{ng L}^{-1}$ ) nas amostras de água superficial, interfacial e intersticial para os pontos amostrais estudados.....	69
FIGURA 6.7 - Concentração ( $\text{ng L}^{-1}$ ) de HPA nas amostras de águas superficiais, da interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentod da Represa Ibitié e cursos de água. ....	70

FIGURA 6.8 - Concentração de HPA totais ( $\eta\text{g L}^{-1}$ ) nas amostras de água superficial, interfacial e intersticial para os pontos amostrais estudados.....	71
FIGURA 6.9 - Composição granulométrica das amostras de sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água. ....	72
FIGURA 6.10 - Teor de umidade das amostras de sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água. ....	73
FIGURA 6.11 - Porcentagem de carbono, carbono orgânico e nitrogênio totais nos sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água.....	74
FIGURA 6.12 - Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de fósforo total nos sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água. ....	74
FIGURA 6.13 - Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de metais e semi-metais nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários e comparação com os VGQS.....	80
FIGURA 6.14 - Concentração (em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento seco) de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água. ....	81
FIGURA 6.15 - Concentração de alcanos totais ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento seco) nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água.....	83
FIGURA 6.16 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento seco) de HPA nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários. ....	85
FIGURA 6.17 - Concentração (em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento seco) de HPA totais nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água.....	86
FIGURA 6.18 - Concentração (em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento seco) de HPA de AMM e BMM nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários. ....	87
FIGURA 6.19 - Correlação entre BaP e HPA totais nas amostras de sedimentos coletados na Represa Ibirité e tributários. ....	88
FIGURA 6.20 - Evolução das características dos microcosmos-controle e tratados com nitrato de cálcio durante o período de incubação de 145 dias.....	90
FIGURA 6.21 - Valores de potencial redox e pH determinados nas amostras de coluna de água, água intersticial e sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	92
FIGURA 6.22 - Valores de turbidez e oxigênio dissolvido determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	94
FIGURA 6.23 - Dureza ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	95
FIGURA 6.24 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de nitrato, nitrito e amônio nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	97
FIGURA 6.25 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de sulfato nas amostras de coluna de água e água intersticial e porcentagem (%) de S nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	102

FIGURA 6.26 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de COD nas amostras de coluna de água e água intersticial e porcentagem (%) de C nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	103
FIGURA 6.27 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Fe(II) nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	105
FIGURA 6.28 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de ortofosfato nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	106
FIGURA 6.29 - Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de P total nas amostras de coluna de água e água intersticial e P total e biodisponível ( $\text{g kg}^{-1}$ ) nos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	108
FIGURA 6.30 - Precipitado formado durante a análise de P total nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	109
FIGURA 6.31 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de N total nas amostras de coluna de água e água intersticial e porcentagem (%) de N total nos sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	111
FIGURA 6.32 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) HPA e alcanos totais nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	115
FIGURA 6.33 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de SVA, $\Sigma\text{MES}$ , Cu e Zn nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	116
FIGURA 6.34 - Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) metais nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	120
FIGURA 6.35 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais nas amostras de água intersticial dos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	122
FIGURA 6.36 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	125
FIGURA 6.37 - Distribuição dos metais Fe, Cu e Zn nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	126
FIGURA 6.38 - Micrografias eletrônicas de uma amostra de sedimento utilizada nos microcosmos-controle.....	128
FIGURA 6.39 - Espectro de energia dispersiva da formação mostrada na foto B da FIGURA 6.38, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos-controle. ....	129
FIGURA 6.40 - Micrografias eletrônicas de uma amostra de sedimento utilizada nos ensaios em microcosmos após 145 dias de tratamento com nitrato de cálcio. ....	129

FIGURA 6.41 - Espectro de energia dispersiva da formação mostrada na foto C da FIGURA 6.40, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos, após 145 dias de tratamento com nitrato de cálcio. ....	130
FIGURA 6.42 - Espectro de energia dispersiva da mesma formação mostrada na foto D da FIGURA 6.40, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos, após 145 dias de tratamento com nitrato de cálcio. ....	130
FIGURA 6.43 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo <i>C. silvestrii</i> utilizado nos testes de toxicidade água das amostras de coluna de água e intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	131
FIGURA 6.44 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo <i>C. xanthus</i> utilizado nos testes de toxicidade aguada das amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio. ....	134
FIGURA 6.45 - Foto dos microcosmos-controle e tratados com <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> durante o período de incubação de 984 horas. ....	136
FIGURA 6.46 - Valores de potencial redox e pH determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	137
FIGURA 6.47 - Valores de potencial turbidez (NTU) e OD (mg L <sup>-1</sup> ) determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	138
FIGURA 6.48 - Microcosmos-controle e tratamento ( <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> ) após 984 horas de incubação. ....	139
FIGURA 6.49 - Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) de ortofosfato determinado nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	140
FIGURA 6.50 - Micrografias eletrônicas de uma amostra de sedimento utilizada nos microcosmos-controle.....	153
FIGURA 6.51 - Espectro de energia dispersiva da mesma formação mostrada na foto B da FIGURA 6.49, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos, após 984 horas de tratamento com <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> . ....	153

## RESUMO

YAMADA, T.M. (2010). Remediação de Sedimentos Eutróficos da Represa Ibirité (MG) pela Adição de Nitrato e *Phoslock*<sup>TM</sup>: Experimentos em laboratório

A Represa Ibirité (Ibirité/Sarzedo, MG) recebe aportes de efluentes tratados e esgoto urbano não tratado da cidade de Ibirité e adjacências, o qual é a principal causa da eutrofização desse ecossistema. Além disso, estudos pretéritos indicaram que o fluxo interno de nutrientes (principalmente amônio e ortofosfato) dos sedimentos para a coluna de água também são significativos. Neste contexto, o objetivo principal deste estudo foi a realização de experimentos em laboratório (microcosmos) utilizando nitrato de cálcio e *Phoslock*<sup>TM</sup> como tecnologias de remediação dos sedimentos, visando a imobilização dos íons ortofosfato. Os períodos totais de incubação foram de 145 dias para os experimentos com adição de nitrato e de 41 dias para os ensaios com *Phoslock*<sup>TM</sup>. Os resultados obtidos nos ensaios com aplicação de nitrato de cálcio mostraram que houve uma redução na concentração de ortofosfato na coluna de água (75%) e água intersticial (89%). Após 145 dias os sedimentos foram significativamente oxidados e houve abatimento quase total dos sulfetos presentes nos sedimentos, levando a um grande aumento nas concentrações de sulfato. O balanço de massas de nitrogênio no sistema evidenciou a ocorrência de um intenso processo de desnitrificação. Os ensaios ecotoxicológicos evidenciaram, inicialmente, que as altas concentrações de nitrato e nitrito (de até 2.300 mg L<sup>-1</sup> e 270 mg L<sup>-1</sup> nas águas intersticiais dos sedimentos, respectivamente) foram responsáveis pela mortalidade dos organismos-teste, entretanto, ao final do experimento, a toxicidade dos sedimentos foi completamente abatida e houve uma redução significativa nos valores de CE50;48h nas águas. Os ensaios com aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> mostraram que houve uma redução de 82% na concentração de ortofosfato na coluna de água imediatamente após a aplicação do produto e que, após 41 dias de tratamento, houve uma redução de 64% para a água intersticial. Devido à aplicação da suspensão de *Phoslock*<sup>TM</sup> houve um aumento nos valores de turbidez (150 NTU), mas apenas 6 horas após a adição esse valor foi reduzido em 75%. Após 360 horas de experimento, os valores de oxigênio dissolvido na coluna de água aumentaram significativamente. A aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> causou um aumento na concentração de lantânio dissolvido na coluna de água. No momento da

aplicação (t=0) a concentração de La na coluna de água foi de 1,64 mg L<sup>-1</sup>, no entanto, no final do experimento, a concentração deste analito foi inferior a 0,05 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios ecotoxicológicos evidenciaram que em t=0 a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> causou mortalidade dos organismos testados com amostras de coluna de água, fato que pode estar associado principalmente ao aumento da turbidez nesse período, mas também, devido à presença de lantânio nas águas. Ao final dos experimentos, a toxicidade foi completamente abatida. Considerando as características dos experimentos realizados neste trabalho, postula-se que ambas as tecnologias estudadas apresentaram bom potencial de aplicação, i.e., os resultados obtidos indicaram que ambas tais tecnologias foram eficazes na remoção e imobilização dos íons ortofosfato nas águas. No entanto, as chances de sucesso a longo prazo desses tratamentos dependem muito do abatimento das fontes externas e da manutenção deste abatimento. Como ambas as tecnologias estudadas parecem ter rendimento similar a este respeito, a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> para a remediação dos sedimentos da Represa Ibirité, pode ser favorecida em relação à adição de nitrato, se forem consideradas as estimativas de custos realizados neste trabalho, dentro das aproximações ou previsões aqui empregadas.

Palavras chave: remediação, sedimentos, eutrofização, nitrato de cálcio, *Phoslock*<sup>TM</sup>

## ABSTRACT

YAMADA, T.M. (2010). Remediation of Eutrophic Sediments by the Addition of Nitrate and *Phoslock*<sup>TM</sup>: Laboratory experiments.

Ibirité Reservoir (Ibirité/Sarzedo, MG) receives untreated effluents and raw sewage from the city of Ibirité and surroundings, which are the main cause of the eutrophication of this ecosystem. Past studies have shown that sediment is a significant internal source of nutrients (ammonium and orthophosphate ions) to the water column. Within this context, the main objective of this study was to perform laboratory experiments (microcosms) using calcium nitrate and *Phoslock*<sup>TM</sup> as sediment remediation technologies to immobilize orthophosphate ions. Total incubation time was 145 days for the experiments with nitrate and 41 days using *Phoslock*<sup>TM</sup>. The results of the experiments involving the addition of calcium nitrate showed a reduction in the concentration of orthophosphate in the water column (75%) and interstitial water (89%). After 145 days the sediment was significantly oxidized and there was almost complete abatement of acid volatile sulfide in the sediments, leading to a significant increase in sulfate concentrations. The system's nitrogen mass balance revealed the occurrence of an intense process of denitrification. The ecotoxicological assays initially showed that the high concentrations of nitrate (up to 2,300 mg L<sup>-1</sup> and 270 mg L<sup>-1</sup> in the sediment's interstitial waters, respectively) were responsible for the mortality of test organisms. However, at the end of the experiment, sediment toxicity disappeared completely and there was a significant reduction in the water's EC50 values at 48h. The results of the assays involving the addition of *Phoslock*<sup>TM</sup> showed an 82% reduction in the concentration of orthophosphate in the water column immediately after application of the product and a 64% reduction in interstitial water after 41 days of treatment. The application of the *Phoslock*<sup>TM</sup> suspension increased water column turbidity (150 NTU), which, however, declined by 75% just 6 hours later. The concentration of dissolved oxygen in the water column increased significantly 360 hours into the experiment. The application of *Phoslock*<sup>TM</sup> caused a significant increase in the concentration of dissolved lanthanum in the water column. At the time of application (t = 0), the concentration of La in the water column was 1.64 mg L<sup>-1</sup>; however, at the end of the assay, the concentration of this element had dropped to less than 0.05 mg

L<sup>-1</sup>. The ecotoxicological tests showed that at t = 0 the application of *Phoslock*<sup>TM</sup> caused mortality of the test organisms in the water column samples, which may have been due to an increase in turbidity and La concentration during this period. Consequently, at the end of these assays, the toxicity was completely eliminated. Considering the general characteristics of the assays performed here, it is postulated that both the technologies studied showed good application potential, i.e., the results obtained indicated that both technologies were efficient in removing P from the water. However, the chances of success of these treatments in the long run will depend (among other factors) on the abatement of the external sources and on the long-term maintenance of such abatement. Since both the technologies investigated appeared to perform similarly in this respect, the use of *Phoslock*<sup>TM</sup> to remediate the eutrophic sediments of the Ibirité reservoir may be more favorable than that of nitrate, if one considers the cost estimates presented in this work from the standpoint of the approximations or forecasts employed here.

Keywords: remediation, sediments, eutrophication, calcium nitrate, *Phoslock*<sup>TM</sup>

# SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 - HIPÓTESE E OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3 - ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>4</b>
<b>4 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....</b>	<b>9</b>
4.1 - Remediação de ambientes eutrofizados.....	9
4.2 - Tratamento com nitrato de cálcio.....	12
4.2.1 - Processo de desnitrificação .....	13
4.2.2 - Liberação de ortofosfato dos sedimentos.....	15
4.2.3 - Estudos de caso.....	17
4.3 - Tratamento com <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> .....	19
<b>5 - MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
5.1 - Amostragem .....	23
5.1.1. Pontos amostrais .....	24
5.2 - Variáveis físico-químicas determinadas <i>in situ</i> .....	26
5.3 - Determinações químicas.....	27
5.3.1 - Determinações nas amostras de água .....	27
5.3.1.1 - Análise de sulfato .....	27
5.3.1.2 - Análise de Fe(II) .....	28
5.3.1.3 - Análise de ortofosfato.....	28
5.3.1.4 - Análise de nitrato, nitrito e N-amoniaco.....	28
5.3.1.5 - Análise de carbono orgânico dissolvido (COD).....	29
5.3.1.6 - Análise de fósforo total .....	30
5.3.1.7 - Análise de nitrogênio total .....	30
5.3.1.8 - Análise de metais, semi-metais e não-metais.....	31
5.3.1.9 - Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e alifáticos.....	32
5.3.2 - Determinações nas amostras de sedimento.....	33
5.3.2.1 - Teor de umidade e secagem do sedimento .....	33
5.3.2.2 - Análise granulométrica .....	33
5.3.2.3 - Análise elementar (C, N e S).....	33
5.3.2.4 - Análise de Fósforo total.....	33
5.3.2.5 - Análise de fósforo biodisponível.....	34

5.3.2.6 - Análise de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES) .....	35
5.3.2.7 - Análise de metais, semi- metais e não-metais potencialmente biodisponíveis nos sedimentos .....	36
5.3.2.8 - Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e alifáticos .....	37
5.3.2.8.1 - Extração e 'clean-up' .....	37
5.3.2.8.2 - Análise de HPA .....	38
5.3.2.8.3 - Análise de hidrocarbonetos alifáticos .....	39
5.3.2.9 - Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	40
5.3.3 - Descarte dos resíduos .....	41
5.4 - Parâmetros de controle de qualidade analítica .....	41
5.5 - Testes de toxicidade aguda .....	43
5.5.1 - <i>Ceriodaphnia silvestrii</i> .....	43
5.5.2 - <i>Chironomus xanthus</i> .....	44
5.5.3 - Avaliação da sensibilidade dos organismos-teste .....	44
5.6 - Desenho experimental dos ensaios em microcosmos .....	45
5.6.1 - Tratamento dos sedimentos com nitrato de cálcio .....	45
5.6.1.1 - Análises químicas e ecotoxicológicas nos ensaios em microcosmos com adição de nitrato de cálcio .....	48
5.6.2 - Tratamento com <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> .....	49
5.6.2.1 - Análises químicas e ecotoxicológicas nos ensaios em microcosmos com <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> .....	52
5.7 - Análises estatísticas .....	53
<b>6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
6.1 - Etapa de confirmação de diagnóstico .....	54
6.1.1 - Determinação das variáveis físico-químicas .....	54
6.1.2 - Nutrientes nas águas .....	57
6.1.3 - Metais, semi-metais e não-metais nas águas .....	62
6.1.4 - Compostos orgânicos nas águas .....	66
6.1.5 - Caracterização das amostras de sedimentos .....	71
6.1.6 - SVA e MES dos sedimentos .....	75
6.1.7 - Metais, semi-metais e não-metais nos sedimentos .....	77
6.1.8 - Compostos orgânicos nos sedimentos .....	81
6.2 - Ensaios em microcosmos: Adição de nitrato de cálcio .....	89
6.2.1 - Ensaios preliminares em microcosmos .....	89
6.2.2 - Variáveis físico-químicas .....	90
6.2.3 - Determinação de nutrientes .....	96

6.2.4 - Fósforo total nas amostras de água e sedimento.....	108
6.2.5 - Nitrogênio total nas amostras de água e sedimento .....	111
6.2.6 - Compostos orgânicos nas amostras de sedimento.....	113
6.2.7 - SVA e MES das amostras de sedimento.....	115
6.2.8 - Metais nas amostras de água e sedimento .....	118
6.2.9 - Extração seqüencial seletiva (ESS) de metais das amostras de sedimento.....	125
6.2.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) nas amostras de sedimento .....	127
6.2.11 - Toxicidade das amostras de água e sedimento .....	131
6.3 - Ensaio em microcosmos: Adição de <i>Phoslock</i> <sup>TM</sup> .....	134
6.3.1 - Ensaio preliminar em microcosmos .....	134
6.3.2 - Variáveis físico-químicas .....	136
6.3.3 - Determinação de nutrientes.....	139
6.3.4 - Compostos orgânicos nas amostras de sedimento.....	145
6.3.5 - SVA e MES das amostras de sedimento.....	148
6.3.6 - Metais nas amostras de água e sedimento .....	149
6.3.7 - Microscopia eletrônica de varredura nas amostras de sedimento .....	152
6.3.8 - Toxicidade das amostras de água e sedimento .....	154
6.4 - Considerações Finais.....	155
<b>7 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>159</b>
<b>8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>164</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>177</b>

# 1 - INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, as mais variadas atividades antrópicas têm causado fortes alterações na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas aquáticos de todo o globo. O desenvolvimento não planejado das atividades industriais e o crescimento populacional liberam na biosfera terrestre grandes quantidades de diversos compostos químicos, causando impactos profundos nos ciclos biogeoquímicos, como do carbono (C), nitrogênio (N) e fósforo (P) (SMITH *et al.*, 1999; SMITH, 2003).

O ambiente aquático é considerado o destino final para a maioria desses contaminantes. Segundo SCHWARZENBACH (2006), mais de um terço da água doce renovável do planeta é utilizado para fins agrícolas, industriais e domésticos e, anualmente, cerca de trezentos milhões de toneladas de compostos sintéticos, usados em produtos industriais e de consumo, chegam aos corpos de água. Por este motivo, a poluição das águas naturais se tornou um grande problema em quase todas as partes do mundo (SMITH *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2010).

Decorrente do cenário resumidamente apresentado, um dos problemas ambientais mais bem documentados e que tem afetado drasticamente a qualidade dos ecossistemas aquáticos é a eutrofização artificial, causada pelo aporte excessivo de nutrientes, principalmente de N e P, e que está associada a uma grande miríade de atividades antrópicas, como o lançamento de esgotos sanitários urbanos e rurais, efluentes industriais, escoamentos superficiais urbanos e regiões agricultáveis (PREPAS e CHARETTE, 2003).

O enriquecimento por nutrientes dos ecossistemas aquáticos altera a qualidade da água e causa o aumento excessivo da produtividade primária, com freqüente incidência de florações de cianobactérias, e crescimento excessivo de macrófitas aquáticas (CARPENTER *et al.*, 1998). A eutrofização em um ecossistema aquático de água doce, como lagos e reservatórios, pode dificultar e, muitas vezes, impedir a utilização da água para fins de abastecimento, recreação, uso industrial, dentre outros (ESTEVES, 1998).

A maior parte dos contaminantes lançados nos corpos de água associa-se às partículas em suspensão e, além de causar uma deterioração gradual da qualidade da água, posteriormente, ao acumular-se no sedimento, pode degradar também a qualidade desse compartimento. Por isso, do ponto de vista do manejo e

recuperação dos ambientes aquáticos eutrofizados, o controle das fontes externas de poluição é imprescindível, sendo necessário o tratamento dos efluentes industriais e dos esgotos sanitários a serem lançados no sistema aquático (ISTVÁNOVICS, 2009).

Os sedimentos são parte integrante e importante dos ecossistemas aquáticos, uma vez que são considerados como resultado da interação de todos os processos que ocorrem nesse tipo de ambiente e sua bacia hidrográfica. Atuam como sumidouro ou fonte de nutrientes para a coluna de água. Conseqüentemente, mesmo que haja um controle das fontes externas de poluição, o fluxo de nutrientes presentes nos sedimentos pode manter o ambiente eutrofizado por décadas (JEPPESEN *et al.*, 2005; SØNDERGAARD *et al.*, 2007). Assim, as altas cargas internas de nutrientes são um importante mecanismo que dificulta a recuperação de ambientes eutrofizados (PHILLIPS *et al.*, 2005). Portanto, a melhora na qualidade da água de um ecossistema aquático não pode ser alcançada sem o abatimento das fontes externas e, subseqüentemente, do tratamento e recuperação dos sedimentos.

Muitos esforços têm sido concentrados no controle das fontes de fósforo nos sedimentos, uma vez que este elemento é considerado o fator limitante no crescimento da biomassa fitoplactônica em ambientes de água doce e é comumente derivado de fontes pontuais controláveis (SCHINDLER 1977; SMITH, 2009). Esses problemas podem ser reduzidos, ou até mesmo eliminados, através de vários tipos de tratamentos utilizados na remediação dos sedimentos.

Neste contexto, o presente trabalho tem como foco principal o desenvolvimento de estudos que visam subsidiar a futura implantação de um programa de remediação dos sedimentos da Represa Ibirité, um ecossistema aquático eutrofizado que sofre, atualmente, forte influência do aporte de esgotos urbanos lançados sem tratamento. É importante salientar que a expectativa é de que, em futuro próximo, seja construída nessa região (especificamente no Ribeirão Ibirité) uma estação convencional de tratamentos de esgotos (ETE) que controlará a principal fonte externa dos nutrientes que aportam na Represa Ibirité através deste tributário.

## 2 -HIPÓTESE E OBJETIVOS

A primeira parte do presente projeto de pesquisa teve como meta principal a realização de uma confirmação do diagnóstico ambiental (preteritamente realizado), visando a atualização dos conhecimentos sobre a qualidade dos sedimentos e águas da Represa Ibirité, subsidiando assim, o desenvolvimento mais adequado dos estudos de remediação.

O objetivo geral deste projeto de pesquisa foi o desenvolvimento de estudos em laboratório visando a remediação dos sedimentos eutrofizados da Represa Ibirité. A partir da realização de ensaios em microcosmos com os sedimentos da represa foram testados dois tipos de tratamento: a adição de nitrato de cálcio nos sedimentos e a aplicação, na coluna de água, de um produto comercial denominado *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Este trabalho foi baseado na hipótese de que ambos os tratamentos testados apresentam alta eficiência no controle da eutrofização, através da imobilização dos íons ortofosfato, a partir da adsorção/co-precipitação aos oxihidróxidos de Fe (III), no caso do tratamento com nitrato e, pela formação de um precipitado insolúvel de fosfato de lantânio, para o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>. Como consequência, tem-se o abatimento do fluxo de P dos sedimentos para a coluna de água, melhorando, a longo prazo, o estado trófico do ambiente em estudo.

Com base na hipótese acima, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Avaliar a eficiência dos dois tratamentos antes citados na retenção de ortofosfato presente na coluna de água e água intersticial dos sedimentos;
- Verificar possíveis alterações no reservatório de P biodisponível presente nos sedimentos, antes e após os tratamentos;
- Avaliar a toxicidade dos tratamentos testados aos organismos *Ceriodaphnia silvestrii* na coluna de água e águas intersticiais dos sedimentos e *Chironomus xanthus* nos sedimentos totais;
- Determinar as possíveis alterações geoquímicas causadas pelos tratamentos testados nos sedimentos em estudo.

### 3 - ÁREA DE ESTUDO

A Represa Ibrité (19° 07' 00" – 20° 02' 30" S; 44° 07'30" – 44° 05' 00" W) foi construída no final dos anos 1960 pela Petrobras, para captação de água para uso nos processos industriais da Refinaria Gabriel Passos (REGAP)/Petrobras, localizada no município de Betim/MG (FIGURA 3.1). Segundo levantamento batimétrico realizado em 2004 (MOZETO, 2004) a Represa Ibrité apresenta uma área de aproximadamente 2,8 km<sup>2</sup>, volume útil de 21,2 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> e uma profundidade máxima de 18 m.

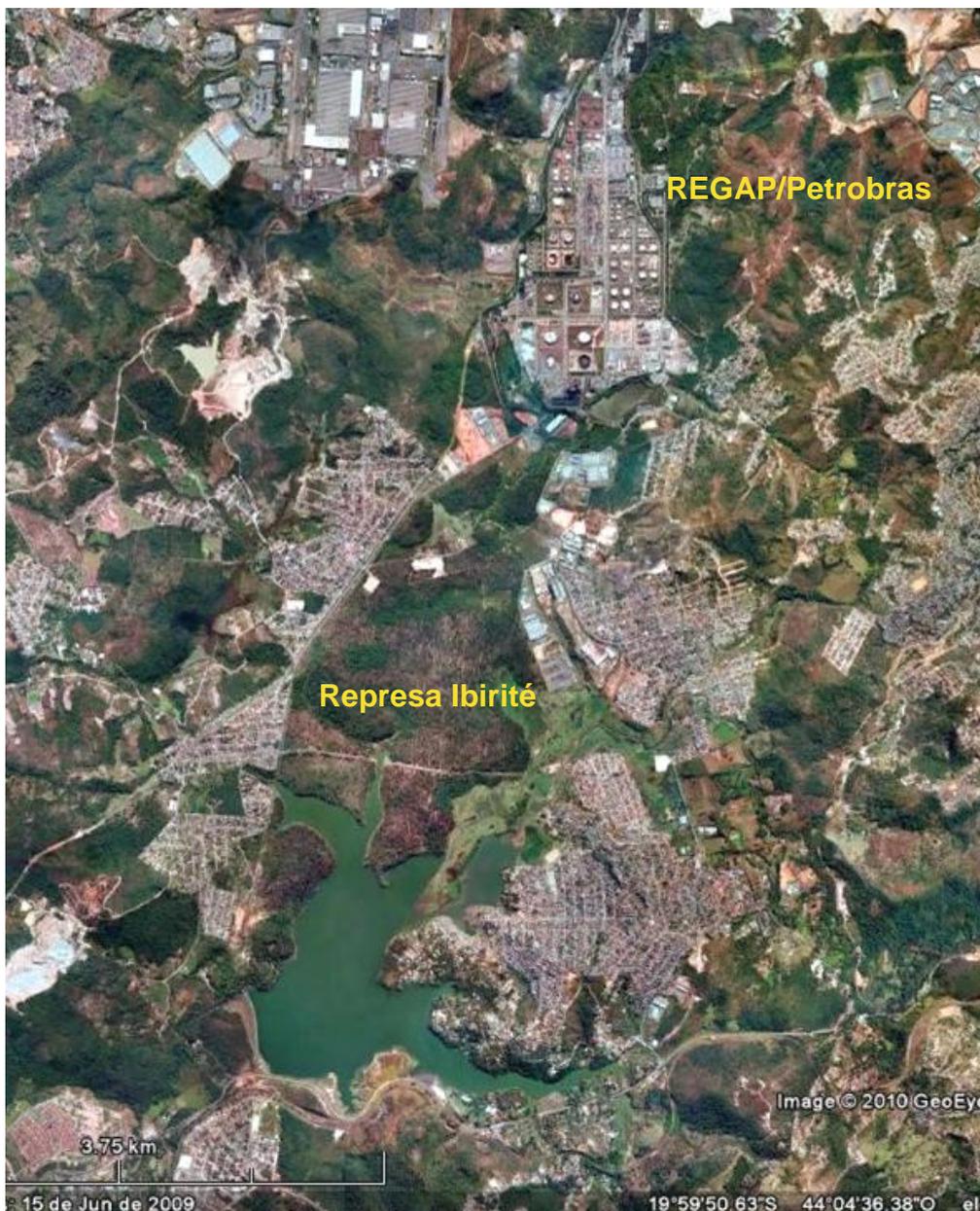


FIGURA 3.1 - Imagem de satélite da Represa Ibrité/MG e da REGAP/Petrobras (Imagem do Google Earth®. Acesso em 15/11/2010).



Como mostrado na FIGURA 3.2 a Represa Ibirité é formada principalmente pelas microbacias do Ribeirão Ibirité e do Córrego Pintados, apesar de sua malha hídrica ser bastante estensa. Neste estudo, a parte alta do Córrego Taboões foi utilizada como sítio de referência. Este curso de água nasce no Parque Estadual da Serra do Rola Moça, área de proteção ambiental, e é utilizado pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA) no abastecimento de água na RMBH.

O principal tributário da represa é o Ribeirão Ibirité, que drena uma área altamente urbanizada e industrializada, recebendo esgotos sanitários urbanos lançados sem tratamento da cidade de Ibirité e adjacências com uma população estimada em mais de 148.000 habitantes (IBGE, 2007).

Outro curso de água importante na formação da represa é Córrego Pintados, o maior afluente do Ribeirão Ibirité, que nasce no município de Betim (MG). Ao longo de seu percurso o Córrego Pintados passa pela Rodovia Fernão Dias e pela área da REGAP/Petrobras, recebendo os seus efluentes tratados. Além disso, recebe o aporte de efluentes de um expressivo distrito industrial e de serviços de Ibirité, onde estão localizadas, dentre outras empresas, distribuidoras de derivados de petróleo.

A represa, que já foi um importante pólo de lazer para os moradores da região, sofre consideráveis impactos devido ao aporte de efluentes industriais e esgoto sanitário lançado *in natura*. Como consequência, passa por um acelerado processo de eutrofização artificial, sendo bastante freqüente o florescimento de cianobactérias, o crescimento acelerado de macrófitas aquáticas e a mortalidade de peixes (GARCIA *et al.*, 2009). Além disso, devido à ocupação desordenada de sua bacia de drenagem, a área de entorno da represa apresenta alto índice de ocupação, fortes sinais de assoreamento, presença de lixo nas margens e no leito do reservatório (BARBOSA, 2003).

Para o controle da floração de cianobactérias, o manejo tradicionalmente adotado pela REGAP/Petrobras é a aplicação de sulfato de cobre na Represa Ibirité, processo que tem sido realizado por vários anos: duas vezes por ano no período de 1996 a 1998 e, então, uma vez ao ano a partir de 1999 até 2005 (sendo que 2005 foi o último ano em que ocorreu a aplicação e, em 2001, o sulfato não foi aplicado). Cada aplicação emprega 5 toneladas de  $\text{CuSO}_4$  15% m/v

(ZANETTE, C. L./REGAP – comunicação pessoal). Apesar de ser uma prática bastante utilizada, a sulfatação causa consideráveis impactos na biota aquática e sua aplicação contínua diminui a eficiência no controle de florações (GARCIA *et al.*, 2009).

Assim, com o objetivo de avaliar os possíveis impactos causados na qualidade ambiental da Represa Ibirité, devido o aporte de efluentes domésticos e industriais, bem como pela aplicação de sulfato de cobre, foram realizados sistemáticos estudos limnológicos, biogeoquímicos e ecotoxicológicos (MOZETO, 2003; MOZETO, 2004; MOZETO *et al.*, 2005; MOZETO, 2008; BARBOSA, 2003; BARBOSA, 2008; MOZETO *et al.*, 2010a,b,c), financiados pela Petrobras. Esses trabalhos evidenciaram que a entrada de esgotos sem tratamento, principalmente de origem doméstica, constitui a principal fonte de contaminação, levando a deterioração da qualidade das águas da represa.

Tais estudos mostraram que a Represa Ibirité apresenta um padrão de estratificação térmica característico de lagos monomíticos quentes, ou seja, estratificando no verão (setembro a março/abril) e desestratificando no inverno (maio a agosto). Além disso, os altos valores de P total ( $164 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e N total ( $5.814 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na coluna de água, juntamente com a observação de intensos florescimentos de *Microcystis aeruginosa* e *Microcystis sp.*, corroboram a expectativa de um estado eutrófico do reservatório (BARBOSA, 2003).

O avançado estado de degradação ambiental da represa também foi evidenciado pela avaliação da estrutura e distribuição da comunidade bentônica, apresentando baixos valores de riqueza e diversidade e alta densidade de organismos tolerantes à poluição, típicos de ambientes impactados e sob processo de eutrofização artificial (MORENO e CALLISTO, 2006).

Como documentado por MOZETO (2003), o Ribeirão Ibirité é a principal fonte de nutrientes lançados superficialmente na Represa Ibirité, sendo responsável por 87,5% da carga total aportada. Além disso, os sedimentos da represa atuam como fonte de fósforo e amônio para a coluna de água. Os fluxos de nutrientes ( $\text{NH}_4^+$  entre  $90 - 127 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$  entre  $1,6 - 2,0 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ ) determinados de forma conservativa (aplicando a 1ª Lei de Fick que apenas considera o transporte de espécies iônicas por difusão) na interface sedimento-coluna de água são significativos a ponto de comprometer a qualidade da represa e

manter a eutrofização por muito tempo, mesmo se houver, futuramente, um abatimento das descargas pontuais e difusas de esgoto (MOZETO, 2003; MOZETO *et al.*, 2005; MOZETO *et al.*, 2010c).

Apesar de ser gerida por uma refinaria de petróleo e receber seus efluentes tratados, a Represa Ibirité não apresenta problemas relacionados à presença de hidrocarbonetos. Segundo os trabalhos de MOZETO (2003), YAMADA (2006) e MOZETO *et al.* (2010a), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) apresentaram concentrações relativamente baixas nos sedimentos (em comparação com ambientes aquáticos contaminados) e indicaram a coexistência de fontes petrogênicas e pirogênicas de hidrocarbonetos no reservatório. Além disso, foram determinadas altas concentrações do alcano  $n\text{-C}_{17}$  nos sedimentos da represa, confirmando a presença de algas e evidenciando o estado de eutrófico deste ambiente aquático.

Os estudos geocronológicos e batimétricos mostraram ainda significativas taxas de assoreamento na Represa Ibirité, especialmente na área de entrada do Ribeirão Ibirité (MOZETO, 2004; MOZETO 2003; MOZETO *et al.*, 2010c), onde houve um decréscimo aproximado de 3,3 % (aproximadamente  $500 \times 10^6 \text{ m}^3$  de água) no volume útil da represa em um período de apenas oito anos, entre 1995 e 2003.

Uma extensa avaliação ecotoxicológica também foi conduzida nas águas intersticiais e sedimentos da represa, através da realização de um estudo sobre a avaliação e identificação de toxicidade (AIT), com o objetivo de determinar as possíveis causas da toxicidade dos sedimentos. Os resultados destes ensaios ecotoxicológicos (RIETZLER *et al.*, 2008), associados aos dados de uma ampla caracterização química (MOZETO *et al.*, 2008), indicaram a amônia e metais (cobre e chumbo) como os principais causadores da toxicidade nesses sedimentos.

## 4 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

### 4.1 - Remediação de ambientes eutrofizados

Como antes mencionado, o processo de eutrofização dos corpos de água é considerado um problema mundial que causa a deterioração da qualidade dos ecossistemas aquáticos, resultando em uma perda significativa de biodiversidade e de valor econômico (DODSON *et al.*, 2000). As cargas antrópicas de fósforo têm um papel fundamental na eutrofização de ambientes aquáticos, sendo o controle de fontes externas e internas de P o foco principal dos programas de remediação de ambientes eutrofizados (JUGNIA *et al.*, 2004).

Deve-se ressaltar sempre que, antes da implantação de qualquer tipo de tecnologia de remediação dos ambientes aquáticos, é necessário o abatimento ou o controle das fontes externas de poluição para evitar a ocorrência de recontaminação dos sedimentos (USEPA, 2005). No caso de ambientes eutrofizados, o tratamento de fontes pontuais, como descargas de efluentes industriais e esgotos sanitários a serem lançados no sistema, é imprescindível, e está previsto na legislação ambiental brasileira. A Resolução CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005) determina níveis máximos de concentração de espécies químicas e fixa outras condições para o lançamento de efluentes aos corpos de água após tratamento. Entretanto, em muitos casos, mesmo quando a legislação é obedecida, não há garantia de que impactos negativos ao ambiente aquático não ocorram e, por isso, faz-se necessário um monitoramento contínuo a longo prazo.

Em muitos casos, o abatimento das fontes externas de nutrientes não é suficiente no controle da eutrofização (MARSDEN, 1989), uma vez que os sedimentos de lagos e reservatórios podem continuar atuando com fonte de nutrientes para a coluna de água, causando a chamada fertilização interna (JEPPESEN *et al.*, 2005; MOZETO *et al.*, 2010c).

Nos últimos 30 anos muitas tecnologias de recuperação foram desenvolvidas para controlar o fluxo interno de nutrientes nos sedimentos para a coluna de água (KLAPPER, 2003) e, dessa forma, limitar o crescimento de algas. Segundo a USEPA (1994), de forma geral, os sedimentos contaminados de um ecossistema aquático podem ser tratados através de tecnologias de remoção ou tecnologias *in situ*.

Entre as tecnologias de remoção, a dragagem ambiental dos sedimentos contaminados tem como objetivo a retirada efetiva dos sedimentos contaminados de um corpo de água. Este tipo de tratamento também tem sido utilizado no controle da eutrofização em lagos (RULEY e RUSCH, 2002). Entretanto, deve-se salientar que a dragagem pode causar a ressuspensão dos sedimentos contaminados, levando a um aumento da turbidez, diminuição na concentração de oxigênio dissolvido e florescimento de algas, durante a realização do procedimento (USEPA, 1994). Além disso, os custos financeiros relacionados à dragagem são bastante elevados, pois também devem ser considerados os custos com transporte, tratamento e disposição final do material removido (RULKENS, 2005). Segundo MURPHY(1999) se sítios impactados como Hamilton Harbor, Canada, fossem dragados os gastos financeiros envolvidos seriam extremamente elevados, cerca de US\$20.000.000 apenas para as áreas mais contaminadas (*'hotspots'*).

Para minimizar os riscos potenciais da ressuspensão e maximizar os efeitos positivos, os sedimentos podem ser tratados diretamente *in situ* (MURPHY *et al.*,1999). As tecnologias de tratamento *in situ* apresentam algumas vantagens em relação às tecnologias de remoção, como menor complexidade e menor custo financeiro (USEPA, 1994; KEILLOR, 2007), pois não requerem remoção, transporte ou pré-tratamento dos sedimentos contaminados. Diversos estudos mostram que ambientes aquáticos eutrofizados podem ser recuperados utilizando tecnologias de não-remoção (COOKE *et al.*, 1993a; JEPPESEN *et al.*, 2005; SMELTZER, 1990; XU *et al.*, 2008).

A floculação ou precipitação do P com sais de Al ou Fe é UM método comumente empregado no controle da eutrofização (KLAPPER, 2003; VOPEL *et al.*, 2008). A adição de sulfato de alumínio atua removendo (precipitando) o P presente na coluna de água através da formação de fosfato de alumínio insolúvel e também hidróxido de alumínio, aos quais algumas frações de P podem se ligar. Os flocos de hidróxido de alumínio formados decantam e continuam a reter o P dos sedimentos, impedindo a liberação para coluna de água (inativação de P) (COOKE *et al.*, 1993a). A grande limitação desta tecnologia é a dependência do pH do meio. Em águas com baixa alcalinidade a adição de sulfato de alumínio diminui drasticamente o pH, levando ao predomínio de espécies solúveis de alumínio que são muito tóxicas (COOKE *et al.*, 1993b). Nestes casos, faz necessária a adição de soluções tampão como aluminato de sódio para correção do pH.

O capeamento dos sedimentos também é utilizado para a imobilização de P dos sedimentos, através da formação de uma barreira de difusão (KAPPLER, 2003). Minerais como a argila, são comumente utilizados para selar fisicamente os sedimentos da coluna de água (ÖZKUNDAKCI e HAMILTON, 2006). Além disso, esse material também atua na precipitação de P, devido sua capacidade de adsorção e troca iônica. Alguns materiais podem ser modificados de forma a melhorar a eficiência de remoção de P. Segundo a literatura (DOUGLAS *et al.*, 1999; ROBB *et al.*, 2003), a grande vantagem do uso de minerais argilosos, como o *Phoslock*<sup>TM</sup> na retenção de P é que, depois de retido ao produto, o P permanece imobilizado mesmo quando submetido a alterações de pH (de 4 à 11), salinidade e potencial redox. O *Phoslock*<sup>TM</sup> é um produto comercial produzido a partir de uma argila ionicamente modificada, constituído por uma mistura de bentonita e lantânio. Quando aplicado na coluna de água, forma-se um composto insolúvel entre o P e o lantânio, que é decantado formando uma camada bastante fina sobre os sedimentos (MCINTOSH, 2007). Desta forma, além de remover o P da coluna de água, o *Phoslock*<sup>TM</sup> também impede (ou diminui) o fluxo de P dos sedimentos para a coluna de água, uma vez que um excesso do produto não reagido permanece na superfície dos sedimentos.

O tratamento químico dos sedimentos também tem sido alvo de estudos que visam a remediação de ambientes eutrofizados, através do abatimento do fluxo de P dos sedimentos para a coluna de água (FOY, 1986).

O tratamento com nitrato de cálcio tem sido utilizado com sucesso em corpos de água eutrofizados em diferentes partes do mundo (HEMOND e LIN, 2010; MCAULIFFE *et al.*, 1998; RIPL, 1979; SUTHERSAN, 1999). Segundo MURPHY *et al.* (1999), a aplicação de nitrato de cálcio é uma tecnologia relativamente nova, sendo o primeiro estudo realizado por RIPL (1976) no Lago Lillejön da Suécia. Neste processo o nitrato atua como receptor de elétrons, incrementando a taxa de desnitrificação natural do ecossistema aquático, à custa da oxidação da matéria orgânica e outros substratos reduzidos, auxiliando no restabelecimento das condições oxidadas dos sedimentos, o que leva a uma diminuição ou completo abatimento do fluxo de fósforo dos sedimentos para a coluna de água (FOY, 1986).

Considerando o exposto, foram escolhidas duas tecnologias de remediação *in situ*, a aplicação de nitrato de cálcio e a adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>, para

realização de ensaios em microcosmos com os sedimentos da Represa Ibirité, visando o controle do fluxo interno de P dos sedimentos para coluna de água. Tais tecnologias estão descritas em detalhes nos próximos itens.

## 4.2 - Tratamento com nitrato de cálcio

Além da inativação de nutrientes, este tipo de tecnologia também pode ser usada no abatimento de odores, biorremediação de alguns contaminantes orgânicos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), presentes nos sedimentos, entre outras melhorias no ambiente aquático (MURPHY *et al.*, 1999).

Estudos realizados por BABIN *et al.* (2003), em um lago de Hong Kong-China, foi utilizado nitrato de cálcio para controlar odores e aumentar a degradação de matéria orgânica. Este tratamento aumentou significativamente o potencial redox (de -330 mV para 76 mV) e abateu em quase 100% a concentração de sulfetos presentes nos sedimentos.

Uma série de estudos de laboratório indicou que a aplicação de nitrato também pode ser utilizada de forma eficiente na biodegradação de compostos orgânicos, HPA e BTEX (AL-BASHIR *et al.*, 1990, MCFARLAND e SIMS, 1991; COSTA, 2008). Nesse sentido, MURPHY *et al.* (1995) aplicaram cerca de 18,5 toneladas de nitrato nos sedimentos do Hamilton Harbour, Lago Ontário, Ontário-Canadá, visando a biorremediação *in situ* de contaminantes orgânicos. Esses estudos indicaram que 94% do naftaleno e 57% dos hidrocarbonetos totais de petróleo foram degradados. Segundo esses autores, a biodegradação pode levar algum tempo para ocorrer, entretanto, os baixos custos financeiros agregados a este tipo de tecnologia, comparado com operações de dragagem, tornam o tratamento *in situ* uma alternativa bastante viável.

Levando em consideração os objetivos do presente trabalho, as discussões sobre a aplicação de nitrato de cálcio serão centradas na utilização desta tecnologia na remediação de ambientes eutrofizados. Nos próximos itens serão apresentados alguns tópicos relevantes para o entendimento da atuação do nitrato cálcio na imobilização do P presente em sedimentos anaeróbios.

## 4.2.1 - Processo de desnitrificação

Na ausência de oxigênio, as bactérias anaeróbias facultativas promovem a degradação da matéria orgânica usando receptores de elétrons alternativos, como o nitrato, ferro (III) e sulfato (MADIGAN *et al.*, 2004). A ordem de preferência termodinâmica dessas reações depende da variação de energia livre (STUMM e MORGAN, 1996). Quanto maior for o ganho energético, melhor é o processo do ponto de vista bioquímico, pois mais energia é provida para a manutenção das atividades metabólicas desses microrganismos (MADIGAN *et al.*, 2004). Na TABELA 4.1 são apresentados os valores de energia livre ( $\Delta G^0$ ) da oxidação da matéria orgânica, utilizando diferentes receptores de elétrons.

TABELA 4.1 - Reações de oxidação da matéria orgânica para diferentes receptores de elétrons (JORGENSEN, 2009).

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

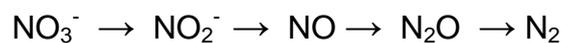
De acordo com TABELA 4.1, depois do oxigênio, o nitrato é o receptor de elétrons que apresenta maior capacidade de oxidação e, portanto, dentre todos receptores que podem ser utilizados na biodegradação anaeróbia, o nitrato é termodinamicamente o mais favorável em condições anóxicas (STUMM e MORGAN, 1996).

O nitrato pode ser utilizado por alguns microrganismos através de duas rotas metabólicas: (1) como fonte de nutrientes (metabolismo assimilativo), que inclui a retirada de nutrientes do meio, transporte desses nutrientes para o interior da célula e subsequente utilização dos mesmos na biossíntese de macromoléculas; (2) como receptor de elétrons na produção de energia, por meio da desnitrificação (metabolismo dissimilativo), na qual o produto reduzido é excretado para o meio (COSTA *et al.*, 2009; MADIGAN *et al.*, 2004).

A desnitrificação é um exemplo de um metabolismo dissimilativo, em que há a conversão biológica do nitrogênio, na forma de nitrato e nitrito, em formas mais reduzidas como NO, N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> (ROS, 1995). Recentemente, a desnitrificação tem recebido atenção especial por ser a principal fonte de NO e N<sub>2</sub>O, gases de relevância ambiental, por atuarem na destruição da camada de ozônio e no aquecimento global (YE *et al.*, 1994).

A forma mais conhecida de remoção de nitrogênio é a desnitrificação heterotrófica (MORAES, 2009), na qual as bactérias desnitrificantes utilizam o nitrato como receptor de elétrons e matéria orgânica como fonte de carbono e energia, como mostrado anteriormente na TABELA 4.1. Dentre as bactérias desnitrificantes heterotróficas o gênero *Pseudomonas* é o mais comum, havendo ainda *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Antrhobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corunebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neissria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum* e *Vibrio* (AHN, 2006; KNOWLES, 1982; MORAES, 2009).

As reações de redução de nitrato envolvem quatro etapas abaixo representadas: a redução de nitrato a nitrito, a óxido nítrico, a óxido nitroso e, finalmente, a nitrogênio gasoso (BROCK *et al.*, 1997).



Existem algumas condições para que o processo de desnitrificação possa se desenvolver, como a presença de nitrato ou nitrito como receptor de elétrons, ausência de oxigênio dissolvido, presença de doadores de elétrons e valores adequados de pH e temperatura do meio (MADIGAN *et al.*, 2004). A temperatura e o pH estão entre as condições ambientais mais importantes para o crescimento bacteriano. A faixa de pH favorável para este processo está entre 7 e 8 (KNOWLES, 1982). Segundo VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE (2007), valores de pH inferiores a 6,5 podem ter um efeito inibitório na desnitrificação. Em geral, a temperatura ótima da desnitrificação é próxima de 30 °C (DELWIEHE e BRYAN, 1976), sendo que valores acima de 40 °C podem reduzir rapidamente a taxa de desnitrificação.

A desnitrificação também pode realizada por bactérias autotróficas (AUN, 2007), utilizando doadores inorgânicos de elétrons na ausência de fontes

externas de carbono. Muitos estudos têm utilizado a desnitrificação autotrófica de compostos reduzidos de enxofre no processo de tratamento de águas residuárias (MORAES, 2009; VIAOPOULOU *et al.*, 2005; KLEEREBEZEM e MENDEZ, 2002).

Algumas bactérias como *Thiobacillus denitrificans* e *Paracoccus* são capazes de oxidar compostos reduzidos de enxofre como sulfetos e, também, reduzir o nitrato a nitrogênio gasoso através de processos autotróficos (ZHANG e LAMPE 1999; MOON *et al.*, 2004)

A ocorrência da desnitrificação utilizando compostos reduzidos de enxofre em ambientes naturais também tem sido relatada na literatura. Segundo JUNCHER *et al.* (2009) essas bactérias podem utilizar até mesmo a pirita como doador de elétrons para a desnitrificação. GARCIA-GIL e GOLTERMAN (1993) afirmam que compostos como FeS presentes nos sedimentos participam ativamente nos processos biológicos e não devem ser considerados compostos inertes, cujas transformações são negligenciáveis. Além disso, a presença de FeS pode diminuir a eficiência da desnitrificação do carbono orgânico, como mostrado pelo estudos de REYES-AVILA *et al.* (2004) que avaliaram a remoção biológica simultânea de C, N e S sob diferentes condições de desnitrificação. A remoção de C e N foi superior a 90%, entretanto, após a adição de diferentes cargas de sulfeto, a eficiência de remoção de C diminuiu para aproximadamente 65%.

#### **4.2.2 - Liberação de ortofosfato dos sedimentos**

Em um grande número de ambientes aquáticos continentais o P é o principal fator limitante da produtividade primária, mas tem sido apontado também como o responsável pela eutrofização artificial de muitos ecossistemas aquáticos (ESTEVEES, 1998.).

Neste contexto, é de grande relevância citar os estudos realizados por SCHINDLER (1974) em um lago no Canadá (*Experimental Lakes Area* ou ELA, na província de Winnipeg-Manitoba), que confirmaram a importância do fósforo na determinação do estado trófico do ambiente. Foram realizados experimentos *in situ* (hoje considerados experimentos clássicos), onde um pequeno lago foi dividido em duas partes nas quais foram adicionadas quantidades iguais N e C e, em apenas uma delas, foi adicionado P. Esta última foi rapidamente eutrofizada, enquanto aquela que recebeu apenas N e C permaneceu com o mesmo estado trófico anterior

ao experimento. Após 37 anos de estudos, SCHINDLER *et al.* (2008) confirmaram a teoria de que a redução da eutrofização depende de medidas de controle das cargas de P.

Assim, a recuperação de um corpo de água eutrofizado depende do controle ou abatimento de fontes externas de P, como por exemplo, esgotos sanitários. Entretanto, em alguns ambientes, onde grandes quantidades de P se acumularam nos sedimentos, deve-se também considerar as cargas internas de P dos sedimentos para a coluna de água e que podem sustentar o processo de eutrofização por longo tempo e, dessa forma, retardar a recuperação do ambiente aquático (VAN DER MOLEN e BOERS, 1994).

A dinâmica do P em ambientes aquáticos depende das condições do meio como, por exemplo, do potencial redox, sendo o ferro um elemento chave na retenção ou liberação do íon ortofosfato dos sedimentos (GUNNARS *et al.*, 2002; DAVISON, 1993).

Segundo a teoria clássica de MORTIMER (1941), em condições aeróbias os sedimentos apresentam, em sua interface com a coluna de água, uma fina camada oxidada que funciona como uma barreira que impede a liberação do ortofosfato presente nos sedimentos. Isso acontece porque o Fe(II), liberado das camadas de sedimentos reduzidos, é rapidamente oxidado ao atingir esta barreira, formando os óxidos-hidróxidos de Fe(III), os quais adsorvem e co-precipitam o ortofosfato, impedindo assim, o fluxo para coluna de água. Todavia, em ambientes anaeróbios, essa camada oxidada desaparece, ou se encontra minimizada, permitindo a liberação de ortofosfato e de Fe(II) para a coluna de água.

A razão molar entre o Fe e o P presente nas águas intersticiais pode regular a liberação de ortofosfato. Segundo GUNNARS e BLOMQUIST (1997) e GUNNARS *et al.* (2002), a relação Fe:P pode regular a formação de novos sítios de sorção para ortofosfato quando o Fe(II) é oxidado a Fe(III) na camada superficial dos sedimentos. Assim, se os valores da razão molar Fe:P forem superiores a 2 nas águas intersticiais, a formação dos óxi-hidróxidos de Fe(III) será suficiente para adsorver todo P difundido dos sedimentos e, portanto, o íon ortofosfato não será liberado para coluna de água.

Por outro lado, em ambientes anaeróbios com mineralização intensiva nos sedimentos, ou seja, com intensa atividade de oxidação anaeróbia da matéria

orgância, e na ausência de concentrações apreciáveis de receptores de elétrons como nitrato, manganês e ferro, o sulfato pode ser reduzido a sulfeto de hidrogênio. Subseqüentemente, pode haver a fixação do Fe(II) aos sulfetos, formando um precipitado de FeS, o que diminui significativamente a razão Fe:P, resultando assim, na liberação dos íons ortofosfato para coluna de água do ambiente aquático (CARACO *et al.*, 1993; LEHTORANTA e HEISKANEN, 2003).

Levando em consideração o que foi exposto, quando os sedimentos anaeróbios de um corpo de água eutrofizado são tratados com nitrato de cálcio, os ciclos do ferro e do fósforo são fortemente alterados. A adição de nitrato como receptor de elétrons estimula o processo de desnitrificação, oxidando os sulfetos metálicos presentes, principalmente os monosulfetos de Fe e de Mn, e também oxidando a matéria orgânica. Como consequência tem-se o estabelecendo condições oxidadas no meio. A mudança de potencial redox do meio leva à oxidação do Fe(II) e Mn(II), formando os óxi-hidróxidos de Fe(III) e Mn(IV) que impedem a liberação do ortofosfato dos sedimentos para a coluna de água, exercendo desta maneira, um papel de grande relevância no controle do estado trófico do ambiente aquático.

#### **4.2.3 - Estudos de caso**

Um exemplo da aplicação de nitrato foi relatado por MURPHY *et al.* (1999) em um estudo realizado nos sedimentos do Lago Biwa, Província de Shiga–Japão. Estudos em laboratório indicaram que, frente às outras tecnologias testadas, o tratamento com nitrato foi mais eficaz na retenção de P, além de reduzir significativamente a biomassa fitoplactônica (NALEWAJKO e MURPHY, 1998). O tratamento em laboratório dos sedimentos com adição de nitrato promoveu a remoção do fósforo nas águas intersticiais em mais de 97%, no período de um mês de experimento. Os estudos pilotos no lago, indicaram 93% de oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos. As análises das comunidades bentônicas indicaram que não houve efeitos deletérios do tratamento dos sedimentos nos organismos estudados.

FOY (1986) também avaliou a eficiência deste tipo de tratamento na redução do fluxo de P dos sedimentos, através de ensaios em laboratório utilizando sedimentos de um lago eutrofizado da Irlanda. Os resultados mostraram que a

aplicação de  $61 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$  causou a supressão completa da liberação de P dos sedimentos e, como conseqüência, a concentração de P na coluna de água diminuiu de 105 para  $43,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os experimentos *in situ* foram realizados com adição de  $24 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$  e resultando em uma diminuição da liberação de P semelhante à observada nos ensaios em laboratório.

Na Alemanha, FEIBICKE (1997) tratou uma área de 3,5 ha de um lago hipereutrófico no Mar Báltico com 50 t de nitrato de cálcio comercial. Metade da área tratada recebeu uma aplicação única de  $140 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ , enquanto que a outra parte foi tratada duas vezes, recebendo uma dose de  $280 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ . Os resultados mostraram que a concentração de nitrato nas águas intersticiais dos sedimentos diminuiu rapidamente, e após 100 dias de tratamento restou apenas 1 % da quantidade originalmente aplicada. A taxa média de consumo de nitrato foi de 0,8 e  $1,8 \text{ g N m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para os mesocosmos tratados com 140 e  $280 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ , respectivamente. A concentração de P total na coluna de água foi de 66 a 77% menor do que a determinada nas áreas não tratadas e, como conseqüência, houve uma redução significativa na biomassa fitoplanctônica.

HUANG *et al.* (2010) conduziram um experimento *in situ* com adição de nitrato de cálcio em um lago na China. Foram aplicadas duas quantidades diferentes de nitrato, 140 e  $70 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ . Os resultados obtidos indicaram que a liberação de P dos sedimentos foi interrompida após a aplicação de nitrato. Após 30 semanas de tratamento, o teor de carbono orgânico dos sedimentos diminuiu cerca de 10,5% e 9,5% para as doses de 70 e  $140 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ , respectivamente. Para o tratamento com  $70 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ , ao final dos ensaios, a concentração de nitrogênio total foi reduzida a valores próximos a de áreas não tratadas.

No estudo pioneiro de RIPL (1976), uma área de 1,2 ha do Lago Lillejön da Suécia foi tratada com 12 t de nitrato de cálcio ( $141 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2}$ ). Neste experimento também foi adicionado o  $\text{FeCl}_3$ , usado para aumentar a capacidade de retenção de P, uma vez que o teor de Fe nos sedimentos deste lago eram relativamente baixos (concentração mínima de  $9 \text{ mg g}^{-1}$ ). Posteriormente, o  $\text{Ca(OH)}_2$  foi aplicado para manter o pH próximo da neutralidade. Nesse experimento, após sete semanas de tratamento, praticamente todo o nitrato adicionado não foi mais encontrado na coluna de água e água intersticial. A concentração de P diminuiu de

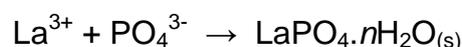
2 mg L<sup>-1</sup> para 40 µg P L<sup>-1</sup>. Segundo o autor, após o tratamento com nitrato, a reciclagem de nutrientes e a demanda bioquímica de oxigênio foram significativamente reduzidas neste ambiente. Além disso, o tratamento dos sedimentos do Lago Lillejön com nitrato de cálcio mostrou-se bastante duradouro, sendo efetivo por pelo menos 10 anos após a aplicação (RIPL, 1986 *apud* DEGASPERI *et al.*, 1993).

### 4.3 - Tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>

O *Phoslock*<sup>TM</sup> é uma argila modificada ionicamente, desenvolvida pela *Land and Water Division* da *CSIRO (Commonwealth Scientific Industrial Research Organization)*, na Austrália. É constituído de aproximadamente 5% de lantânio 95% de bentonita (AFSAR e GROVES, 2009). A bentonita é uma argila constituída essencialmente por montmorilonita, do grupo das esmectitas e, assim como outros argilominerais, apresenta uma alta capacidade de troca catiônica, em um processo de substituição dos cátions, como sódio e cálcio, adsorvidos na superfície do mineral por íons lantânio (POCOCK, 2008).

No processo de produção do *Phoslock*<sup>TM</sup> os íons lantânio, aplicados na forma de cloreto de lantânio, são trocados com os cátions (como sódio, cálcio e magnésio) existentes na superfície da bentonita. Como o La<sup>3+</sup> é eletrostaticamente ligados a bentonita, não se dissociam facilmente da argila e ainda são capazes de reagir quimicamente com o P com os quais entram em contato (<http://www.phoslock.eu>).

O lantânio reage com o ortofosfato, formando um mineral estável e altamente insolúvel chamado de *rhabdophane* (LaPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O), que apresenta uma relação molar de 1:1 (DOUGLAS *et al.*, 2000 *apud* ROSS, 2008), como mostrado abaixo. Segundo JOHANNESSON e LYONS (1994) o produto de solubilidade (K<sub>ps</sub>) deste composto em solução aquosa é de 10<sup>-24,76</sup>, sendo o menos solúvel dentre os fosfatos de terras raras (FIRSCHING, 1992). Além disso, foi também observado que a solubulidade do fosfato de lantânio diminui com o aumento da temperatura.



Assim, quando aplicado à coluna de água de um ambiente aquático eutrofizado, a suspensão de *Phoslock*<sup>TM</sup> remove o ortofosfato da água através da formação do fosfato de lantânio. O produto é, então, decantado, formando uma fina camada (de até 3 mm de espessura) sobre os sedimentos. Desta forma, além de remover o ortofosfato da coluna de água, o *Phoslock*<sup>TM</sup> também impede a liberação do ortofosfato presente nos sedimentos anóxicos (DOUGLAS *et al.*, 1999), dado que os sedimentos retêm, após o tratamento, um excesso do produto não reagido. Segundo o fabricante, em geral, o *Phoslock*<sup>TM</sup> é aplicado em uma proporção de 100:1, ou seja, 100g de *Phoslock*<sup>TM</sup> para 1 g de ortofosfato.

O *Phoslock*<sup>TM</sup> diferentemente de outros compostos, como sulfato de alumínio, utilizados na imobilização de P dissolvido, por ser efetivo na remoção de ortofosfato mesmo sob condições anóxicas, e em uma ampla faixa de (pH 4-11), apresentando assim, grande vantagem sobre outros tratamento DOUGLAS *et al.* (1999).

Segundo os ensaios realizados em laboratório por ROSS *et al.* (2008), a faixa de pH mais efetiva na remoção de ortofosfato para o *Phoslock*<sup>TM</sup> é entre 7 e 9. Em valores de pH superiores a 9 a capacidade de adsorção de ortofosfato ao produto diminui, fato que pode ser atribuído à formação de hidróxidos de lantânio, que começam a precipitar em pH acima de 8,35 (DIBTSEVA *et al.*, 2001). Além disso, mesmo em condições anóxicas o *Phoslock*<sup>TM</sup> removeu 86% do fósforo dissolvido presente. A concentração de ortofosfato nas amostras de água do controle aumentaram de 0,39 para 0,73 mg L<sup>-1</sup> em um período de seis dias, evidenciando a liberação do P presente nos sedimentos, enquanto que as amostras tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup> permaneceram com concentrações inferiores a 0,1 mg L<sup>-1</sup>.

Apesar de estar fortemente ligado à bentonita, a liberação do lantânio pode ocorrer, dependendo das propriedades físico-químicas da água. Entretanto, esse elemento continuará indisponível devido à forte ligação com ortofosfato ou a outros óxi-ânions, como o carbonato (AFSAR e GROVES, 2009). Em águas com elevada alcalinidade, os íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> podem competir com os íons PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, portanto, nesses ambientes, o cálculo da dosagem de *Phoslock*<sup>TM</sup> deve considerar, além da concentração de ortofosfato, a alcalinidade da água. Se altas quantidades do produto forem aplicadas em águas de baixa alcalinidade, o La<sup>3+</sup> pode ficar livre, estando disponível para assimilação dos organismos aquáticos (AFSAR e GROVES,

2008). Em ambientes com elevada força iônica, como águas salobras e salinas, há possibilidade de troca entre os íons  $\text{La}^{3+}$  do *Phoslock*<sup>TM</sup> e os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  do ambiente (AFSAR e GROVES, 2009). Segundo o fabricante, nesses casos, uma formulação específica de *Phoslock*<sup>TM</sup> é utilizada para minimizar a liberação de lantânio. Contudo, tais alterações no produto não são informadas pelo fabricante e nem estão disponíveis na literatura.

O lantânio livre pode ser tóxico para os organismos aquáticos dependendo da concentração e da taxa de aplicação (PETERSON *et al.*, 1974). Muitos testes de toxicidade foram realizados utilizando diversos organismos e os resultados desses ensaios, utilizando *Phoslock*<sup>TM</sup> e lantânio, demonstraram uma grande variação nas respostas dos organismos testados (AFSAR e GROVES, 2009). Segundo BARRY e MEEHAN (2000) a toxicidade do lantânio (testado na forma de  $\text{LaCl}_3$ ) para *Daphnia* foi bastante elevada, apresentando um valor de  $\text{CE}_{50;48\text{h}}$  de  $43 \mu\text{g La L}^{-1}$ . Os estudos realizados por SAUBER (2000), utilizando extrato lixiviado de *Phoslock*<sup>TM</sup>, indicaram baixa toxicidade para o cladocera *Ceriodaphnia dubia*, com valor de  $\text{CE}_{50;48\text{h}}$  de 49%, equivalente a  $24,5 \text{ g Phoslock}^{\text{TM}} \text{ L}^{-1}$ . A concentração de lantânio obtida neste extrato foi de  $80 \mu\text{g La}^{3+} \text{ L}^{-1}$ .

FERREIRA e MARQUES (2009) realizaram ensaios em laboratório testando diferentes dosagens de *Phoslock*<sup>TM</sup> na remoção de ortofosfato. Ao final de 48 horas de experimento, as amostras tratadas com 0,1 e 0,3  $\text{g Phoslock}^{\text{TM}} \text{ L}^{-1}$  apresentaram concentrações de ortofosfato abaixo de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , equivalente a redução de 94% da concentração inicial ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). As amostras tratadas com 1 e 3,3  $\text{g Phoslock}^{\text{TM}} \text{ L}^{-1}$  apresentaram valores de ortofosfato inferiores a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ .

O *Phoslock*<sup>TM</sup> também foi utilizado em experimentos *in situ*, em uma área de 2,5 ha no reservatório de Hartbeespoort, na África do Sul. Como mostrado por POCOCK (2008), os experimentos em laboratório indicaram que uma dosagem de 400:1 de *Phoslock*<sup>TM</sup> seria necessária para reduzir significativamente a concentração de ortofosfato, uma vez que esse reservatório apresentava valores de pH de 9,8. Em campo, foram aplicados aproximadamente 6 t de *Phoslock*<sup>TM</sup> e, após 24 horas, a concentração de ortofosfato havia sido reduzida em 50%. Em 48 horas, a concentração de ortofosfato na área tratada diminuiu para  $0,017 \text{ mg L}^{-1}$ . Após 324 dias da aplicação, a concentração de ortofosfato na área tratada com *Phoslock*<sup>TM</sup> ainda mantinha-se próxima de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ . De acordo com os resultados, o

tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> foi bastante efetivo na imobilização de P, diminuiu consideravelmente os níveis de ortofosfato nas águas e sedimentos e não causou alteração nos valores de pH nem nas concentrações de outros nutrientes presentes na coluna de água das área tratada.

A eficiência do *Phoslock*<sup>TM</sup> na remoção de ortofosfato foi verificada em um experimento *in situ* em larga escala, realizado no Vasse River, Austrália. Como documentado por ROBB *et al.* (2003), foram inicialmente aplicadas 20 t do produto, em uma secção de 650 m, em outubro de 2001. Duas outras aplicações foram realizadas subseqüentemente, uma em dezembro de 2001 e outra janeiro de 2002. Após a primeira aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup>, já foi possível observar que os valores de concentração de ortofosfato diminuíram de 50 para 20 µg L<sup>-1</sup>, enquanto que para as áreas não tratadas esse valor aumentou para 200 µg L<sup>-1</sup>. Após a segunda aplicação, os valores de ortofosfato nas áreas tratadas foram inferiores a 5 µg L<sup>-1</sup>, mantendo-se sempre inferiores aos das áreas não tratadas, durante os 194 dias de monitoramento. Nas áreas tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup> o efeito da redução na concentração de ortofosfato no crescimento do fitoplâncton foi evidente, apresentando valores de concentrações de clorofila-a significativamente menores do que os das áreas de controle.

## 5 - MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 - Amostragem

Em agosto de 2007 foi realizada uma campanha de confirmação do diagnóstico ambiental na Represa Ibirité, realizado em estudos pretéritos (MOZETO *et al.*, 2005), com o objetivo de atualizar os conhecimentos sobre o ambiente aquático em estudo. Foram coletadas amostras de sedimentos e águas superficiais em três pontos na Represa Ibirité, em dois pontos no Ribeirão Ibirité e em um ponto no Córrego Taboões, investigado neste estudo como potencial sítio de referência.

Para a elaboração dos experimentos em microcosmos, foram realizadas duas novas amostragens na Represa Ibirité. A primeira foi efetuada em dezembro de 2009 e utilizada na realização dos experimentos com adição de nitrato de cálcio. A segunda coleta de amostras foi realizada em março de 2010 e usada na montagem dos ensaios com *Phoslock*<sup>TM</sup>. Em ambas as campanhas foram coletados aproximadamente 60 kg de sedimentos superficiais e 180 L de água da interface sedimento-coluna de água no ponto P2 da Represa Ibirité (próximo à barragem).

Para a coleta das amostras de sedimentos superficiais foi utilizada uma draga tipo Birge-Ekman, que é apropriada para coleta de sedimentos não muito consolidados e recomendada para ambientes com pequena correnteza (MUDROCH e MACKNIGHT, 1994). Trata-se de uma draga de aço inox com peso de aproximadamente 3,2 kg e área de amostragem de 15 x 15 cm (área da base) e 20 cm de altura (FIGURA 5.1 a e b).

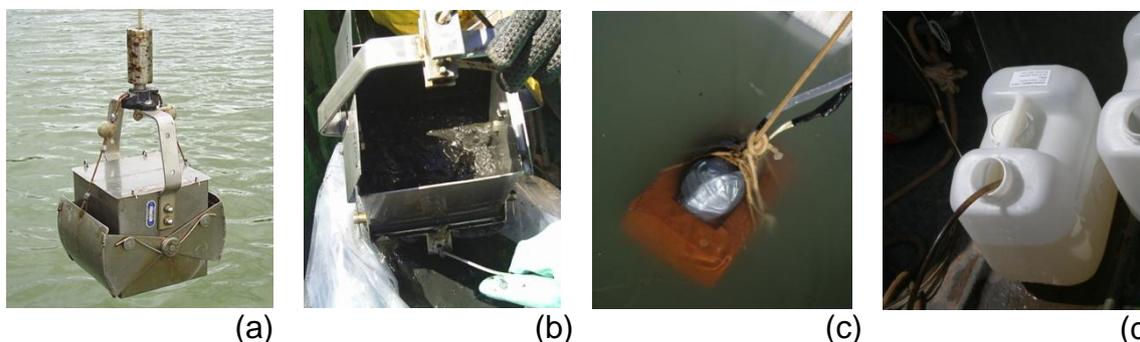


FIGURA 5.1 - Draga Birge-Ekman utilizada na coleta de sedimento superficial (a e b) e coleta de amostras de água utilizando uma bomba de imersão (c e d).

As amostras de coluna de água foram coletadas utilizando uma bomba de imersão alimentada por bateria de carro e conectada a uma mangueira graduada de silicone (FIGURA 5.1 c e d), que permite uma amostragem mais precisa da água da interface sedimento-coluna de água.

Após a coleta, as amostras de água e sedimento superficial coletadas em todas as campanhas amostragem, foram preservadas e armazenadas de acordo com a matriz e analito de interesse (APÊNDICE I) e mantidas a 4 °C até a realização das análises.

A extração de água intersticial dos sedimentos foi realizada em laboratório, conforme descrito por MOZETO (2006). As amostras de sedimento foram centrifugadas, utilizando uma centrífuga refrigerada a cerca 4 °C, a 3500 rpm por 15 minutos, em tubos plásticos com tampa e capacidade de 250 mL. Após a centrifugação, as amostras de água intersticial foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm da marca Sartorius, pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada.

### 5.1.1. Pontos amostrais

A localização dos pontos amostrais na represa e cursos de água é mostrada nas FIGURAS 5.2. e 5.3. As coordenadas geográficas e as identificações de cada um dos pontos de coleta estão apresentadas na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 - Coordenadas geográficas e identificação dos pontos amostrados na Represa Ibirité e cursos de água.

Ponto	Coordenadas Geográficas	Altitude (m)	Identificação
P2	20°01'24,8"S 44°07'06,1"W	806	Represa Ibirité - próximo à barragem da represa.
P3	20°01'00,2"S 44°06'32,9"W	802	Represa Ibirité - próximo ao Clube dos Empregados da Petrobrás (CEPE).
P4	20°01'34,6"S 44°06'24,5"W	809	Represa Ibirité - próximo à barreira de contenção de macrófitas aquáticas.
P1C	20°00'52,0"S 44°06'20,2"W	811	Ribeirão Ibirité - à jusante da confluência com o Córrego Pintados.
P1D	20°01'26,5"S 44°07'18,1"W	795	Ribeirão Ibirité - à jusante da barragem da Represa Ibirité.
TAB	20°03'43,3"S 44°03'01,1"W	929	Nascente do Córrego Taboões.

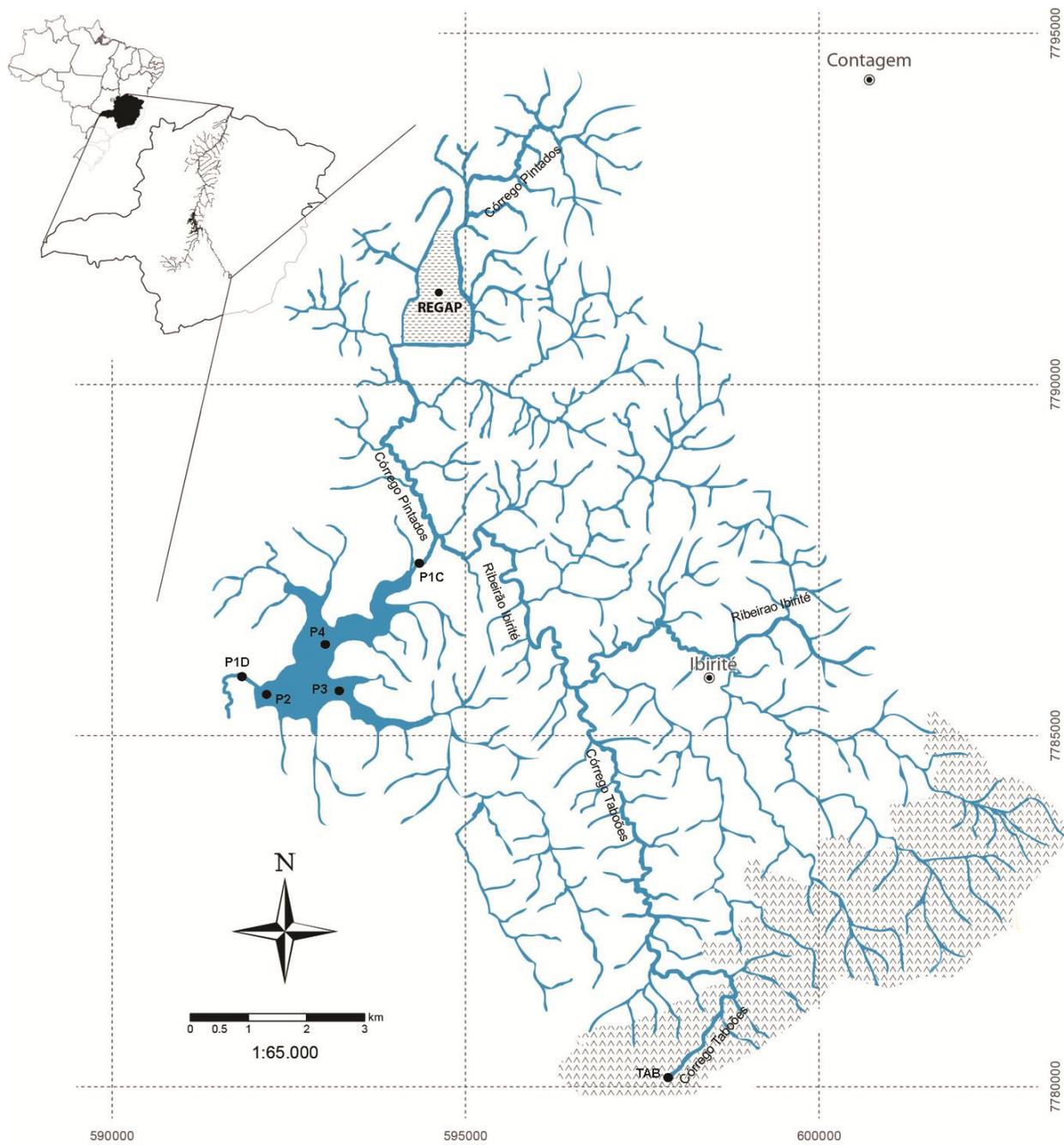


FIGURA 5.2 - Localização dos pontos amostrais coletados na Represa Ibirité e cursos de água.

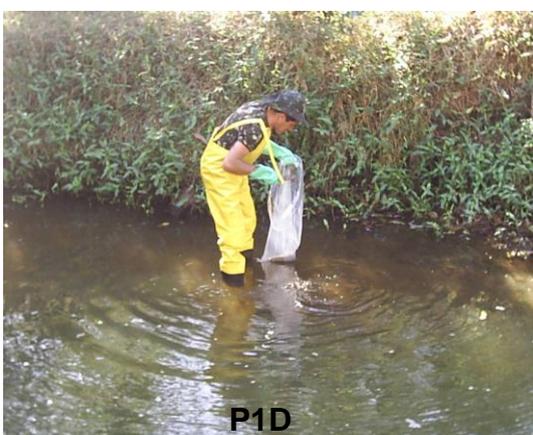


FIGURA 5.3 - Fotos dos diferentes pontos de coletos na Represa Ibirité (a,b e c) e cursos de água (d, e e f).

## 5.2 - Variáveis físico-químicas determinadas *in situ*

Em todas as campanhas, a concentração de oxigênio dissolvido (OD), temperatura, pH, potencial redox ( $E_H$ ) e condutividade elétrica foram determinados *in situ* na superfície (20-25 cm de profundidade) da coluna de água utilizando uma

sonda multiparamétrica da marca Hidrolab, modelo Quanta. Para os pontos coletados dentro da represa, as medidas foram realizadas em três profundidades: superfície, meio e fundo da coluna de água.

A determinação da turbidez das amostras de águas foi realizada *in situ* com o auxílio de um turbidímetro portátil da marca HACH, modelo 2100P.

As medidas de  $E_H$  e pH foram realizadas em um pHmetro portátil da marca Digimed, modelo DM-2P, devidamente calibrado, utilizando um eletrodo combinado de pH, modelo DME-CV2, e de platina, modelo DMR-CP2, respectivamente.

## **5.3 - Determinações químicas**

### **5.3.1 - Determinações nas amostras de água**

Com exceção das análises de P e N totais, as amostras de água utilizadas nos procedimentos experimentais foram filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ , pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada. Os LQ abaixo apresentados, referentes a cada um dos métodos utilizados, foram calculados com base na definição da IUPAC (*‘International Union of Pure and Applied Chemistry’*).

#### **5.3.1.1 - Análise de sulfato**

A quantificação de sulfato foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro portátil da marca HACH, modelo DR 2010. O princípio deste procedimento baseia-se na reação dos íons sulfato, presentes na amostra, com o bário, para formar um precipitado insolúvel de sulfato de bário. Neste procedimento foram utilizados 25 mL de amostra, aos quais foram adicionados o conteúdo de um pacote de reagente sólido *Sulfaver 4 Sulfate*. Após 5 minutos de reação, a leitura foi realizada em  $\lambda = 450 \text{ nm}$ . A turbidez gerada na reação foi proporcional à concentração de sulfato presente nas amostras de água e foi expressa em  $\text{mg SO}_4^{-2} \text{ L}^{-1}$ . O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de  $8,9 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 5.3.1.2 - Análise de Fe(II)

A determinação de Fe(II) também foi realizada por espectrofotometria molecular visível, utilizando um espectrofotômetro portátil da marca HACH, modelo DR 2010. O princípio deste procedimento baseia-se na reação do indicador 1,10-fenantrolina com o íon ferroso presente nas amostras para formar uma coloração alaranjada. Neste procedimento, foram utilizados 25 mL de amostra, aos quais se adicionou o conteúdo de um pacote de reagente sólido *Ferrous Iron Reagent*. Após 3 minutos de reação, a leitura foi realizada em  $\lambda = 510 \text{ nm}$ . A coloração laranja foi proporcional à concentração de íons ferrosos presente nas amostras de água e foi expressa em  $\text{mg Fe}^{+2} \text{ L}^{-1}$ . O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de  $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 5.3.1.3 - Análise de ortofosfato

A determinação de ortofosfato foi realizada segundo o método do ácido ascórbico (APHA, 1992), utilizando espectrofotometria molecular visível, em um espectrofotômetro marca Femto, modelo 600, em cubeta de 10 cm de caminho óptico. O princípio deste procedimento baseia-se na reação do molibdato de amônio e do tartarato de antimônio e potássio com ortofosfato presente na amostra, formando o ácido fosfomolibdico que, por sua vez, é reduzido pelo ácido ascórbico a um complexo azul intenso.

Neste procedimento foram utilizados 42 mL de amostra, aos quais foram adicionados 8 mL de reagente combinado (mistura de ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico). Após um período mínimo de 10 min e máximo de 30 min realizou-se a leitura em comprimento de onda de  $880 \text{ nm}$ . A coloração azul foi proporcional a concentração de íons ortofosfato presentes nas amostras de água e foi expressa em  $\mu\text{g P-PO}_4^{-3} \text{ L}^{-1}$ . O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de  $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 5.3.1.4 - Análise de nitrato, nitrito e N-amoniacal

O sistema empregado na determinação de formas inorgânicas dissolvidas de nitrogênio foi a análise por injeção em fluxo, utilizando detecção

condutométrica e difusão gasosa. Este procedimento foi baseado no trabalho de FARIA (1992) e tem como princípio a difusão da amônia através de uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE), de um meio alcalino para um fluxo de água deionizada. A condutância da água é continuamente monitorada e sua alteração é proporcional a concentração de amônia presente na amostra.

Para a determinação de nitrato e nitrito foi usada uma coluna de zinco granulado (>99,99% Aldrich), ativado com  $\text{CuSO}_4$   $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ , para redução dessas espécies a íons amônio. O efeito do nitrito pode ser eliminado pela adição de ácido sulfanílico (1%) na amostra antes da injeção, possibilitando assim, a determinação das concentrações dessas espécies separadamente.

Nesta análise foi utilizada uma bomba peristáltica, marca Ismatec, modelo MP13 GJ4, para a propulsão dos fluidos. Para as medidas de condutividade foi utilizado um condutímetro, marca Micronal, modelo B-330, e para o registro do sinal analítico foi utilizado um registrador da marca Branstead Thermolyne, modelo LR93125.

As concentrações de nitrato, nitrito e amônio presente nas amostras de água foram expressas em  $\text{mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ,  $\text{mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$  e  $\text{mg N-amoniaco} \text{ L}^{-1}$ , respectivamente. Os valores dos limites de quantificação obtidos para este método foram de  $0,5 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$  e  $0,25 \text{ mg N-amoniaco} \text{ L}^{-1}$ .

### **5.3.1.5 - Análise de carbono orgânico dissolvido (COD)**

As amostras de água foram preservadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado até  $\text{pH} < 2$  e enviadas ao Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade de Campinas (UNICAMP), para análise de COD. Tais análises foram realizadas em um Analisador de Carbono Total da marca Shimadzu, modelo TOC 5000.

Na determinação do carbono total (CT) a amostra é queimada a  $680^\circ\text{C}$  em um tubo de combustão contendo catalisador de platina, sendo que o  $\text{CO}_2$  formado é detectado em um analisador de infravermelho. O carbono inorgânico (CI) é determinado pela adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  25% à amostra que é injetada em um tubo de reação. O CI é detectado na forma de  $\text{CO}_2$  no analisador. A quantidade de carbono orgânico dissolvido é dada pela diferença entre CT e CI. A concentração foi

expressa  $\text{mg L}^{-1}$  e o valor do limite de quantificação para este método foi estimado em  $1 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### **5.3.1.6 - Análise de fósforo total**

A determinação de P total foi realizada segundo o método da digestão com persulfato (APHA, 1992). O princípio deste procedimento baseia-se na digestão em meio ácido da amostra de água utilizando um oxidante, que converte todas as formas de fósforo presentes na amostra, incluindo as orgânicas, em ortofosfato.

Neste procedimento foram utilizados 25 mL de amostra, aos quais foi adicionado 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 0,5 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . A amostra foi, então, digerida em autoclave por 30 min a  $110^\circ\text{C}$ . Ao final do processo, o extrato foi neutralizado com solução de  $\text{NaOH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ .

A quantificação de P total foi realizada como descrito no item 5.3.1.3. A concentração de fósforo total presente nas amostras de água foi expressa  $\mu\text{g P L}^{-1}$ . O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de  $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

#### **5.3.1.7 - Análise de nitrogênio total**

O procedimento empregado na determinação de N total foi o método da digestão com persulfato (APHA, 1992). Esta análise baseia-se na digestão em meio alcalino da amostra de água utilizando um oxidante, que converte todas as formas de nitrogênio presentes na amostra, incluindo as orgânicas, em nitrato.

Nesta determinação foram utilizados 10 mL de amostra, aos quais foram adicionados 5 ml do reagente oxidante (mistura de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{NaOH}$ ). A amostra foi, então, digerida em autoclave por 30 min a  $110^\circ\text{C}$ . Após o resfriamento do extrato, foi adicionado 1 mL de uma solução tampão de borato.

A análise de N total foi realizada por análise por injeção em fluxo com determinação condutométrica, através da quantificação do  $\text{N-NO}_3$ . Os detalhes desta determinação estão descritos no item 5.3.1.4. A concentração de nitrogênio total presente nas amostras de água foi expressa  $\text{mg N L}^{-1}$ . O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de  $0,5 \text{ mg N L}^{-1}$ .

### 5.3.1.8 - Análise de metais, semi-metais e não-metais

Foram determinados nas amostras de águas coletadas na campanha de confirmação do diagnóstico ambiental os metais Al, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, o semi-metal As e o não-metal Se.

Com base nos resultados obtidos na etapa de confirmação de diagnóstico, foram selecionados alguns metais considerados relevantes no estudo das tecnologias de remediação aplicadas. Portanto, para o tratamento com aplicação de nitrato de cálcio foram determinados os metais Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Para os ensaios com *Phoslock*<sup>TM</sup>, além dos metais acima citados, foi também determinado o La.

Para as amostras coletadas na etapa de confirmação de diagnóstico, o procedimento experimental empregado foi baseado no Método 200.2 da USEPA, que combina digestão ácida com HNO<sub>3</sub> 1:1(v/v) e HCl 1:1(v/v) (USEPA, 1991), e se refere à extração de metais totais recuperáveis presentes nas amostras de águas não filtradas.

Para os ensaios em microcosmos com adição de nitrato e de *Phoslock*<sup>TM</sup>, foram determinados os metais dissolvidos. Para tanto, as amostras coletadas foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm (pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada) e preservadas com HNO<sub>3</sub> concentrado até pH<2.

O preparo (extração de metais, semi-metais e não-metais) das amostras de sedimento foi realizado no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental LBGqA/NEDIA do Departamento de Química (DQ-UFSCar). As determinações analíticas das concentrações desses elementos nos extratos gerados foram realizadas no Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC)-CNEN através de cooperação com o Dr. Marcos R. L. do Nascimento.

As determinações dos metais (Al, Co, Cr, Fe, Mn e Zn) foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Varian, modelo Liberty Seqüencial. As demais determinações foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo FS, utilizando forno de grafite (Cd, Cu, Ni e Pb) e geração de hidretos (As e

Se). A concentração dos metais quantificados foi expressa em  $\text{mg L}^{-1}$ . Os valores dos limites de quantificação para este método estão apresentados no APÊNDICE II.

### **5.3.1.9 - Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e alifáticos**

Foram determinados 16 HPA considerados prioritários pela USEPA (Naftaleno, Acenaftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(ghi)perleno) e ainda 28 hidrocarbonetos alifáticos ( $n\text{-C}_{12}$  –  $n\text{-C}_{40}$ ).

O procedimento de extração de hidrocarbonetos em água foi baseado no método 3510C da USEPA (USEPA 1996a), através de extração líquido-líquido, utilizando diclorometano como solvente de extração. Nessa clássica extração, os analitos são separados em um sistema de solventes imiscíveis, através da adição de 50 mL de diclorometano em 1 L de amostra, seguido de agitação. Este procedimento foi repetido por mais 2 vezes. Aos analitos presentes na fase orgânica combinada, foi adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e, em seguida, os extratos foram filtrados. Finalmente, a fase orgânica foi concentrada em evaporador rotativo até o volume aproximado de 2 mL, e aferida ao volume de 1 mL sob fluxo de  $\text{N}_2$ .

As análises de HPA nas amostras de água foram realizadas segundo o método 8270D da USEPA (USEPA, 1998), através da injeção de  $1\mu\text{L}$  do extrato em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (*Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometer* – GC/MS), modelo QP-2010, da marca Shimadzu. O item 5.3.2.8.2 apresenta uma descrição detalhada desta determinação. Os limites de quantificação estão descritos no APÊNDICE III.

As análises de alcanos nas amostras coletadas na etapa de confirmação de diagnóstico foram realizadas através da injeção de  $1\mu\text{L}$  do extrato em GC/MS, modelo QP-2010, da marca Shimadzu, operando no modo de varredura do espectro de massas (SCAM). Os detalhes desta análise, bem como os valores dos limites de quantificação estão apresentados no APÊNDICE IV.

## **5.3.2 - Determinações nas amostras de sedimento**

### **5.3.2.1 - Teor de umidade e secagem do sedimento**

Para as análises que utilizavam amostras de sedimento seco, a secagem do material foi realizada em estufa mantida a 50 °C até massa constante.

A determinação do teor de umidade foi realizada segundo acima descrito, porém, utilizando alíquotas de 5 g, independentes das amostras de sedimento utilizadas nas análises. O teor de umidade é dado pela diferença entre a massa inicial e a final.

### **5.3.2.2 - Análise granulométrica**

Os ensaios granulométricos foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos, Departamento de Engenharia Civil da UFSCar, seguindo os padrões estabelecidos pela NBR 7181 – ABNT (1982), que combina análise por sedimentação e peneiramento.

### **5.3.2.3 - Análise elementar (C, N e S)**

Este método baseia-se na combustão, a aproximadamente 1000 °C, das amostras de sedimento seco. Os gases formados (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) são separados por uma coluna cromatográfica e determinados em um detector de condutividade térmica.

As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química da UFSCar, em um analisador elementar da marca Fisons, modelo EA1108.

### **5.3.2.4 - Análise de Fósforo total**

A determinação de fósforo total foi realizada em amostras de sedimento seco, segundo o método descrito por ANDERSEN (1976), em que todo fósforo presente na amostra é convertido a ortofosfato. Neste método, cerca de 200 mg ( $\pm 0,1$  mg) de sedimento seco e 500 mg ( $\pm 0,1$  mg) de CaCO<sub>3</sub> são calcinados em

mufla a 550°C por 1 hora. Em seguida, foram adicionados 25 ml de HCl 1M, que foram aquecidos em placa de aquecimento a 100°C, por 15 minutos. Após o resfriamento, o volume foi completado em balões de 100 mL, com água deionizada.

A análise da concentração de P total, determinado como ortofosfato, foi realizada em um espectrômetro Femto, modelo 600, através de análises colorimétricas (APHA, 1992), utilizando o método do ácido ascórbico descrito em detalhes no item 5.3.1.3. A concentração de fósforo total presente nas amostras de sedimento foi expressa mg P kg<sup>-1</sup> de sedimento seco. O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de 1,7 mg kg<sup>-1</sup>.

### **5.3.2.5 - Análise de fósforo biodisponível**

Neste método o P considerado potencialmente biodisponível, associado aos óxidos e óxidos-hidróxidos de Fe, Al e Mn, são extraídos em meio alcalino. O procedimento experimental empregado nessas determinações foi baseado no trabalho de JOHNGEN (1996). Foram utilizados 25 mg (± 0,1 mg) de sedimento seco, os quais foram extraídos com 30 mL de uma solução de NaOH 0,1M. A suspensão foi agitada por 17 horas à temperatura ambiente em uma mesa agitadora marca Tecnal, modelo TE140. Cessada a agitação, o pH do meio foi neutralizado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e, após decantação, alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram utilizadas nas análises.

A análise da concentração de P biodisponível, determinado como ortofosfato, foi realizada em um espectrômetro Femto, modelo 600, através de análises colorimétricas (APHA, 1992), utilizando o método do ácido ascórbico descrito em detalhes no item 5.3.1.3. A concentração de fósforo biodisponível presente nas amostras de sedimento foi expressa mg P-biodisponível kg<sup>-1</sup> de sedimento seco. O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de 1,3 mg kg<sup>-1</sup>.

### 5.3.2.6 - Análise de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES)

A determinação de SVA foi realizada segundo método descrito por ALLEN *et al.* (1993). Neste procedimento, o SVA é obtido operacionalmente por uma extração ácida a frio, ocorrendo a volatilização do sulfeto metálico, presente nos sedimentos, na forma de H<sub>2</sub>S, o qual é arrastado e, em seguida, coletado em uma solução alcalina.

Na extração foram utilizados 2 g ( $\pm$  0,0001 g) de sedimento úmido e 100 mL de água deionizada, com agitação por 10 minutos sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, foi introduzido 20 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão foi agitada por 30 minutos e o H<sub>2</sub>S formado foi, então, arrastado por gás nitrogênio até os frascos receptores, cada frasco contendo 80 mL de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, que foi utilizado na determinação da concentração de sulfeto.

A quantificação de SVA foi realizada por espectrofotometria molecular visível, utilizando um espectrofotômetro portátil da marca HACH, modelo DR 2010. O princípio do método empregado baseia-se na reação entre as espécies do sulfeto presentes na amostra e o oxalato de dimetil-p-fenilenodiamino para formação do azul de metileno. Neste procedimento, foram utilizados 25 mL de amostra, aos quais foram adicionados 1 mL dos reagentes *Sulfide 1* e *Sulfide 2* seguido de agitação. Após 5 minutos de reação a leitura foi realizada em  $\lambda = 690$  nm. A intensidade da coloração azul é proporcional à concentração de sulfeto presente nos sedimentos e foi expressa em mg S<sup>2-</sup> kg<sup>-1</sup> de sedimento seco. O valor do limite de quantificação obtido para este método foi de 0,8 mg kg<sup>-1</sup>.

A suspensão sedimento-água deionizada foi filtrada e o extrato obtido foi utilizado na determinação da concentração dos seis MES definidos pelo protocolo da USEPA (2000): Ag, Cd, Cu, Pb, Ni e Zn. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC)-CNEN através de cooperação com o Dr. Marcos R. L. do Nascimento.

As determinações dos metais (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Varian, modelo Liberty Seqüencial. As demais determinações foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica da

marca Varian, modelo FS, utilizando forno de grafite para o Cd e geração de hidretos para As e Se. A concentração dos metais quantificados foi expressa em  $\text{mg kg}^{-1}$  de sedimento seco. Um sumário dos métodos de análise dos metais, semi-metais e não metais analisados, assim como seus limites de quantificação, estão apresentados no APÊNDICE V.

### **5.3.2.7 - Análise de metais, semi- metais e não-metais potencialmente biodisponíveis nos sedimentos**

Para as amostras coletadas na campanha de confirmação do diagnóstico ambiental foram determinados elementos que são de interesse ecotoxicológico e cujos ciclos biogeoquímicos podem ser significativamente afetados pelas atividades antropogênicas (MOZETO *et al.*, 2006). Sendo assim, foram analisados os metais Al, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, o semi-metal As e o não-metal Se.

Com base nos resultados obtidos na etapa de confirmação de diagnóstico, foram selecionados alguns metais considerados relevantes no estudo das tecnologias de remediação aplicadas. Portanto, para o tratamento com aplicação de nitrato de cálcio foram analisados os metais Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Para os ensaios com *Phoslock*<sup>TM</sup>, além dos metais acima citados, foi também determinado o lantânio.

O procedimento experimental empregado nesta determinação foi baseado no Método 3050B da USEPA (USEPA, 1996b), que combina a de digestão ácida de aproximadamente 2 g de sedimento seco, a temperatura de 90°C, com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Este protocolo se refere à extração da fração considerada potencialmente biodisponível de metais e permite comparações com valores numéricos dos diversos valores-guia de qualidade de sedimentos amplamente empregados da literatura (*e.g.* USEPA, 2000; MOZETO *et al.*, 2006).

O preparo das amostras de sedimento foi realizado no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBGqA)/NEDIA do Departamento de Química (DQ-UFSCar). As determinações analíticas das concentrações desses elementos nos extratos gerados foram realizadas no Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC), da

Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) através de cooperação com o Dr. Marcos R. L. do Nascimento.

As determinações dos metais (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Varian, modelo Liberty Seqüencial. As demais determinações foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo FS, utilizando forno de grafite para o Cd e geração de hidretos para As e Se. A concentração dos metais quantificados foi expressa em  $\text{mg kg}^{-1}$  de sedimento seco. Um sumário dos métodos de análise dos metais, semi-metais e não metais analisados, assim como seus limites de quantificação, estão apresentados no APÊNDICE VI.

### **5.3.2.8 - Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e alifáticos**

#### **5.3.2.8.1 - Extração e ‘clean-up’**

Foram determinados 16 HPA considerados prioritários pela USEPA e ainda 30 hidrocarbonetos alifáticos, antes discriminados (Item 5.3.1.9).

A extração de hidrocarbonetos nos sedimentos foi baseada no método 3550B da USEPA (USEPA, 1996b) e no estudo de BANJOO e NELSON (2005). O procedimento empregado está descrito em detalhes no trabalho de YAMADA *et al.* (2009) e utiliza cerca de 10 g de sedimento, seco à temperatura ambiente durante aproximadamente 5 dias, e a mesma quantidade de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . As amostras foram extraídas com 50 mL de hexano/acetona 1:1 (v/v) em banho de ultra-som da marca Unique, modelo USC 4800, por 10 minutos. Em seguida, a suspensão foi centrifugada em uma centrífuga Excelsa II<sup>®</sup>, marca Unique, modelo 206MP. O procedimento de extração e centrifugação foi repetido por mais duas vezes. Os extratos combinados foram concentrados em evaporador rotativo até o volume aproximado de 2 mL, e aferidos ao volume de 1 mL sob fluxo de  $\text{N}_2$  gasoso.

O procedimento de ‘clean-up’, ou seja, de limpeza dos extratos, foi baseado no método 3630C da USEPA (USEPA, 1996c). Foram usadas colunas de vidro (diâmetro interno de 1 cm, altura de 30 cm, contendo um reservatório para

solvente), empacotadas com 4g de sílica gel ativada, 2 g de florisil, 1g de alumina 2% desativada e cerca de 1 cm de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os extratos foram eluídos com 50 mL da mistura hexano/diclorometano 3:2 (v/v) e, posteriormente, concentrados em evaporador rotativo até o volume aproximado de 2 mL, e aferidos ao volume de 1 mL sob fluxo de N<sub>2</sub> gasoso.

### 5.3.2.8.2 - Análise de HPA

As determinação de hidrocarbonetos foram realizadas segundo o método 8270D da USEPA (USEPA, 1998), através da injeção de 1µL do extrato em um GC/MS modelo QP-2010, da marca Shimadzu. Na TABELA 5.2 estão apresentadas as condições analíticas de operação do GC/MS. A determinação de HPA foi realizada através da técnica de monitoramento do íon seletivo (*'selective ion monitoring' – SIM*), selecionando os fragmentos de massa característicos dos compostos-alvo. Os fragmentos de massa de cada um dos hidrocarbonetos policíclicos estudados estão listados no APÊNDICE VII.

No preparo da curva de calibração foi utilizada uma ampola (Z-014G PAH Mix, Accustandard) contendo uma mistura dos 16 HPA antes discriminados. A quantificação foi realizada pelo método do padrão interno, através da adição de 100 µL de uma solução diluída de 1 mg L<sup>-1</sup> da ampola padrão (Z-014J Internal Standard Mix, Accustandard) contendo uma mistura de naftaleno-d<sub>8</sub>, acenafteno-d<sub>10</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub> e perileno-d<sub>12</sub>. No APÊNDICE VII são apresentados os analitos e seus respectivos padrões internos utilizados nas quantificações.

TABELA 5.2 - Parâmetros cromatográficos das análises de HPA.

Parâmetros Cromatográficos – HPA	
<i>Coluna</i>	DB-5MS, 30m x 0,25mm x 0,25µm
<i>Programação da temperatura</i>	45°C (1min); 45°C/min (130°C); 10°C/min (180°C); 6°C/min (240°C); 13°C/min (310°C por 10min)
<i>Modo de injeção</i>	Splitless (1 min), seguido de split 1:30
<i>Volume de injeção</i>	1 µL
<i>Tipo de detector</i>	MS
<i>Modo de detecção</i>	SIM
<i>Energia de ionização</i>	70 eV
<i>Gás de arraste</i>	Hélio
<i>Temperatura da interface</i>	250 °C
<i>Temperatura do injetor</i>	250 °C
<i>Temperatura da fonte de íons</i>	200 °C

Para os cálculos de concentração de HPA nas amostras, considerou-se, além da área de cada composto, o fator de resposta do mesmo, presente na curva analítica. Esses cálculos foram realizados segundo o Método 8000C da USEPA (USEPA, 2003), que leva em consideração o tipo de matriz utilizada. A concentração dos HPA analisados foi expressa em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de sedimento seco. Os limites de quantificação do método empregado estão descritos no APÊNDICE VIII.

### 5.3.2.8.3 - Análise de hidrocarbonetos alifáticos

As amostras de sedimento coletadas na etapa de confirmação de diagnóstico foram analisadas segundo a metodologia descrita no APÊNDICE V, através da injeção de 1µL do extrato GC/MS modelo QP2010, da marca Shimadzu, operando no modo de varredura do espectro de massas (SCAN).

Ao longo deste trabalho foram realizadas algumas alterações nas metodologias analíticas empregadas e, portanto, para as amostras de sedimento utilizadas nos ensaios em microcosmos, a análise de alcanos foi realizada através da injeção de 1µL do extrato em um cromatógrafo a gás modelo GC-2010, da marca Shimadzu, utilizando detector de ionização por chama (*'Flame Ionization Detector'* - FID), através de um injetor automático modelo AOC 20i, da marca Shimadzu. Foi

determinada a série de *n*-alcanos entre *n*-C<sub>12</sub> e *n*-C<sub>40</sub>, além dos alcanos isoprenóides pristano e fitano. Na TABELA 5.3 estão apresentadas as condições analíticas de operação do GC/FID.

TABELA 5.3 - Parâmetros cromatográficos das análises de alcanos.

Parâmetros Cromatográficos – Alcanos	
<i>Coluna</i>	RTX-1, 30m x 0,25mm x 0,25µm
<i>Programação da temperatura</i>	60°C (1min); 16°C/min (320°C por 18 min)
<i>Modo de injeção</i>	Splitless (1 min), seguido de split 1:20
<i>Volume de injeção</i>	1 µL
<i>Tipo de detector</i>	FID
<i>Gás de arraste</i>	Nitrogênio
<i>Temperatura do Injetor</i>	300°C
<i>Temperatura do Detector</i>	320°C

No preparo da curva analítica foi utilizada uma ampola (DRH-008S-R2, Accustandard) contendo uma mistura dos 35 hidrocarbonetos alifáticos. A quantificação foi realizada pelo método do padrão interno, através da adição de 100 µL de uma solução diluída de 20 mg L<sup>-1</sup> da ampola padrão de *n*-C<sub>16</sub>-d<sub>34</sub> (Hexadecane-d<sub>34</sub>, Isotec). Assim como para os HPA, nos cálculos de concentração dos hidrocarbonetos alifáticos, também foi considerado o fator de resposta dos mesmos, presente na curva de calibração. Esses cálculos foram realizados segundo o Método 8000C da USEPA (USEPA, 2003). A concentração dos alcanos analisados foi expressa µg kg<sup>-1</sup> de sedimento seco. Os limites de quantificação do método empregado estão descritos na no APÊNDICE IX.

### 5.3.2.9 - Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura de alta definição da marca Phillips, modelo FEG XL30, equipado com EDS Oxford, marca Link, modelo ISIS. Foram utilizadas amostras de sedimento antes e após os tratamentos com aplicação de nitrato de cálcio e adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>. Tais análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar).

### 5.3.3 - Descarte dos resíduos

Os resíduos gerados nos procedimentos experimentais acima descritos foram transferidos para frascos devidamente identificados (rotulados) e enviados para a Unidade de Gestão de Resíduos (UGR), Coordenadoria Especial para o Meio Ambiente da UFSCar, para posterior tratamento.

### 5.4 - Parâmetros de controle de qualidade analítica

Nas etapas de preparo de amostras foram utilizados reagentes e solventes com alto grau de pureza, PA ACS Grade para os reagentes e HPLC Grade para os solventes.

A limpeza do material utilizado nos procedimentos experimentais foi realizada de acordo com o analito de interesse. Para determinação de hidrocarbonetos, toda vidraria utilizada foi imersa em solução de detergente neutro 2% (Extran<sup>®</sup>, Merck) por 24 horas, enxaguada em água corrente e em água deionizada (Milli-Q, Millipore) e, em seguida, rinsada com metanol, acetona e hexano. A secagem da vidraria foi realizada em estufa à 100 °C por 2 horas. O material descontaminado foi, então, coberto com papel alumínio e armazenado em um recipiente fechado até o uso.

Para as análises de metais, o material usado também foi imerso em solução de detergente neutro 2% (Extran<sup>®</sup>, Merck) por 24 horas, enxaguado em água corrente, água destilada e, em seguida, colocado em um banho de HNO<sub>3</sub> 20% (v/v) por 12 horas. Após esse período, a vidraria foi novamente enxaguada com água destilada e imersa em um banho ácido (mistura de HCl, HNO<sub>3</sub> e água destilada na proporção de 1:2:9 (v/v) por 12 horas). Finalmente, o material foi enxaguado com água destilada, água deionizada (Milli-Q, Millipore) e seco em estufa a 100 °C por 6 horas.

Para as demais determinações, o material utilizado, após ser imerso em solução de detergente neutro 2% (Extran<sup>®</sup>, Merck) por 24 horas, foi enxaguado em água corrente e água destilada e colocado em um banho de HCl 20% (v/v) por 12 horas. Após esse período, a vidraria foi enxaguada com água destilada, água deionizada (Milli-Q, Millipore) e seca em estufa a 100 °C por 6 horas.

Para cada grupo de amostras analisadas foi gerado um branco analítico. Além disso, 30 % das amostras analisadas foram determinadas em duplicata.

Os procedimentos de rotina de controle de qualidade analítica empregados no LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar incluem também os experimentos de fortificação de matriz com misturas de padrões, uso de material de referência certificado, determinação dos limites de detecção e quantificação e a participação em exercícios inter-laboratoriais.

O material de referência certificado (MRC) utilizado na avaliação do procedimento de determinação de metais foi o NIST-1944 (*New York/New Jersey Waterway Sediment*) adquirido do NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Devido à ausência de material certificado para extração de metais potencialmente biodisponíveis nos sedimentos, foi utilizado o MRC com certificação para extração total de metais. A análise deste material foi realizada em triplicata, seguindo o procedimento da ASTM (*American Society for Testing and Material*) (ASTM, 1997) e o trabalho de NASCIMENTO (2003), que utiliza ataque ácido drástico ( $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{HClO}_4$  e HCl) para extração de metais totais. A extração das amostras certificadas foi realizada no LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar e as determinações analíticas foram realizadas no Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC)-CNEN, através de cooperação com o Dr. Marcos R. L. do Nascimento. Os valores obtidos nessas análises estavam dentro da margem de erro do material certificado e os resultados estão apresentados no APÊNDICE X.

Para a avaliação da determinação dos HPA, o material de referência certificado utilizado nesta validação foi o HS-6 (*Harbour Marine Sediment Reference Material for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) adquirido do NRCC - Canadá (*National Research Council Canadá*). A análise deste material foi realizada em triplicata, seguindo o procedimento descrito no item 5.3.2.8. Os valores obtidos nessas determinações estavam dentro da margem de erro do material certificado para a maioria dos compostos. Esses resultados estão apresentados no APÊNDICE XI.

Ainda com relação às análises de hidrocarbonetos, além do uso de materiais de referência, as amostras de sedimento foram também fortificadas (do inglês, *spiking*) com padrões de *n*-alcanos e HPA de concentrações conhecidas e

analisadas em triplicata. Os resultados obtidos mostraram uma recuperação de 68 a 106 % para os HPA e de 68 a 132 % para os *n*-alcanos. Esses resultados estão apresentados no APÊNDICE XI e APÊNDICE XII, respectivamente.

A eficiência do método de extração de compostos orgânicos também foi avaliada através do uso de padrões de recuperação denominados testemunhos (do inglês, *surrogate*), que é um composto quimicamente diferente do analito, porém, com um comportamento químico e físico parecido com o da substância de interesse. Este composto foi adicionado nas amostras de sedimento antes da etapa de extração. Para as determinações de HPA foi utilizado o *p*-terfenil  $d_{14}$  (CPL-BNS-3-2x, Accustandard) e sua recuperação média neste estudo foi de aproximadamente 106%. Para as análises de *n*-alcanos foram utilizados três padrões deuterados, *n*-C<sub>20</sub>  $d_{42}$ , *n*-C<sub>24</sub>  $d_{50}$  e *n*-C<sub>30</sub>  $d_{62}$  (Aldrich), cujas recuperações médias foram de 92, 90 e 98%, respectivamente.

Além dos parâmetros de controle de qualidade analítica acima mencionados, o LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar participou de um exercício interlaboratorial para avaliação das análises de metais, semi-metals e não-metals, bem como das análises de *n*-alcanos e HPA em amostras de sedimento. Este exercício foi conduzido pelo Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (sob a coordenação da Profa. Dra. Angela Wagener). Os resultados apontaram um desempenho plenamente satisfatório do LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar para as determinações de metais e hidrocarbonetos em amostras de sedimento.

## **5.5 - Testes de toxicidade aguda**

### **5.5.1 - *Ceriodaphnia silvestrii***

A toxicidade aguda para o cladocera *Ceriodaphnia silvestrii* foi avaliada através de testes conforme ABNT (2004a), para amostras de coluna de água e de águas intersticiais dos sedimentos extraídas dos ensaios em microcosmos. Neste teste, organismos jovens (neonatos) foram expostos às amostras integrais de água por 48 horas, sempre utilizando quatro réplicas, cada uma contendo 10 mL de amostra e cinco organismos, sem aeração ou alimentação. Quando as amostras integrais causavam mortalidade igual ou superior a 50 % dos organismos, novos

testes eram realizados com amostras diluídas (50 %, 25 %, 12 % e 5 %) para o cálculo da CE50;48h. Assim, o resultado dos testes foi expresso em valores de CE50;48h estimados através do método estatístico Trimmed-Spearman Karber, com intervalo de confiança de 95% (HAMILTON *et al.*, 1977). As repostas dos organismos foram comparadas com o teste-controle, também em quadruplicata, realizado utilizando somente a água de cultivo.

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), da Universidade de São Paulo (USP), campus São Carlos, através de cooperação com a Dra. Clarice Botta.

### **5.5.2 - *Chironomus xanthus***

A toxicidade aguda das amostras de sedimento foi avaliada através de testes com a espécie *Chironomus xanthus*, segundo metodologia descrita por FONSECA (1997). Os testes foram realizados com 60 g de sedimento utilizado nos ensaios em microcosmos e 240 mL de água de cultivo, ou seja, na proporção de 1 parte de sedimento para 4 de água. Os ensaios foram realizados em triplicata e, em cada uma delas, foram adicionados 6 organismos no 3º ou 4º ínstar. Esses organismos foram expostos às amostras de sedimento por 96 horas, sem aeração ou renovação de água e com alimentação (solução de Tetramin 10 %) somente no primeiro dia. O resultado dos testes foi expresso em mortalidade dos organismos e, ao final de cada ensaio, as repostas dos organismos foram comparadas com as respostas dos organismos do teste-controle (realizado com sedimento controle de laboratório e água de cultivo).

Esses testes também foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), da Universidade de São Paulo (USP), campus São Carlos, através de cooperação com a Dra. Clarice Botta.

### **5.5.3 - Avaliação da sensibilidade dos organismos-teste**

A qualidade das culturas de *C. silvestrii* e *C. xanthus* foi avaliada através de testes de sensibilidade com diferentes concentrações de substâncias de referência. Os ensaios também foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia

do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), da Universidade de São Paulo (USP), campus São Carlos, através de cooperação com a Dra. Clarice Botta.

Os testes de sensibilidade para *C. silvestrii* foram realizados com uma solução de NaCl em diferentes concentrações (1; 1,3; 1,6; 2,2; 2,5 g L<sup>-1</sup>). Esses ensaios foram realizados segundo ABNT (2004a) e estão descritos em detalhes no item 5.5.1.

Para os testes de sensibilidade para *C. xanthus* foram utilizadas soluções de KCl em diferentes concentrações (1,5; 2,25; 3,5; 5; 7,5 g L<sup>-1</sup>). Esses ensaios foram realizados segundo FONSECA (1997) e estão descritos em detalhes no item 5.5.2.

O resultado de ambos os testes foram expressos em CE50 (48h para *C. silvestrii* e 96h para *C. xanthus*) e a faixa de sensibilidade dos organismos foi calculada pelo do método estatístico Trimmed-Spearman Karber, com intervalo de confiança de 95% (HAMILTON et al., 1977). Os resultados obtidos nesses testes atestaram a viabilidade das culturas, ou seja, os valores obtidos estavam dentro da faixa de sensibilidade desejável para cada uma delas: 0,91 – 1,71 g L<sup>-1</sup> de NaCl, para *C. silvestrii* e 3,15 – 6,36 g L<sup>-1</sup> de KCl para *C. xanthus* (Carta de Referência fornecida pelo Laboratório de Ecotoxicologia – CRHEA – USP).

## **5.6 - Desenho experimental dos ensaios em microcosmos**

### **5.6.1 - Tratamento dos sedimentos com nitrato de cálcio**

Nesse ensaio foram utilizadas amostras de sedimento superficial e água da interface sedimento-coluna de água coletadas em dezembro de 2009. No dia da montagem dos experimentos, as amostras coletadas foram colocadas em diferentes recipientes com capacidade de 100 L, homogêneas e mantidas fechadas sob atmosfera de nitrogênio para evitar a oxidação (FIGURA 5.4)

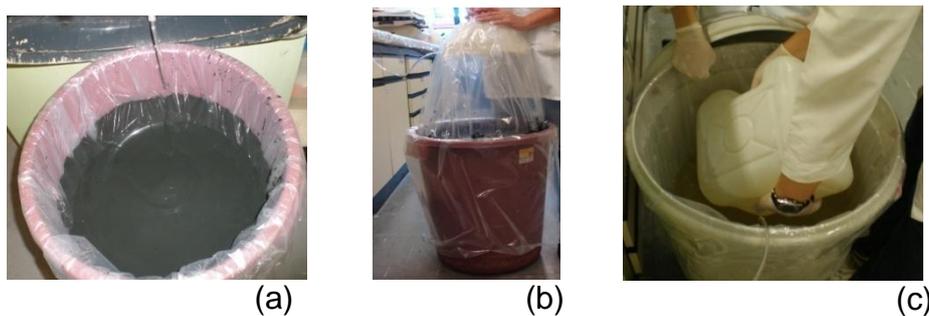


FIGURA 5.4 - Acondicionamento das amostras coletadas durante a montagem dos experimentos: (a) e (b) sedimento e (c) amostras de água da interface sedimento-coluna de água.

Foram montados um total de 30 microcosmos utilizando frascos de vidro de 5 L (30 cm de altura e 16 cm de diâmetro). As amostras de sedimento foram colocadas nos frascos utilizando um funil (FIGURA 5.5a). Em seguida, cerca de 500 mL de água foram cuidadosamente adicionados, evitando ao máximo a re-suspensão dos sedimentos, utilizando uma seringa de 60 mL (FIGURAS 5.5b). Posteriormente, aproximadamente 3,5 L de água foram adicionados com o auxílio de uma mangueira de silicone ligada a uma bomba submersa no recipiente armazenador de água, da marca Sarlobetter, modelo S160. Deste modo, cada um dos frascos montados continha 5 cm de sedimento (aproximadamente 1 kg) e 25 cm de coluna de água (aproximadamente 4 L).

Quinze dos 30 experimentos montados foram utilizados como microcosmos-controle. Nos outros 15 frascos restantes, foram adicionados, antes da adição de água, 20 ml de uma solução  $1,19 \text{ kg L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , equivalente à adição de 2,85 g de nitrogênio por microcosmo. A aplicação da solução foi feita com uma seringa ligada a uma pipeta de Pasteur através de uma mangueira de silicone (FIGURA 6.5c). A quantidade adicionada foi determinada com base nos estudos de RIPL (1976), que aplicou  $141 \text{ g N m}^{-2}$  nos sedimentos de um lago da Suécia e também em ensaios preliminares, realizados no LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar, utilizando diferentes concentrações de solução de nitrato.

Todos os procedimentos acima descritos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio gasoso, em uma tentativa de minimizar a oxidação do material coletado, mantendo as condições iniciais dos mesmos.

Os microcosmos foram fechados com tampa de rosca plástica (FIGURA 5.5d), cobertos com folhas de papel alumínio para evitar a entrada de luz (FIGURA 5.5e) e mantidos sob as mesmas condições experimentais. Os

experimentos foram montados em uma sala com ar condicionado, onde a temperatura ambiente foi monitorada durante todo o ensaio. A temperatura média foi de  $21,2 \pm 1,3^{\circ}\text{C}$ .

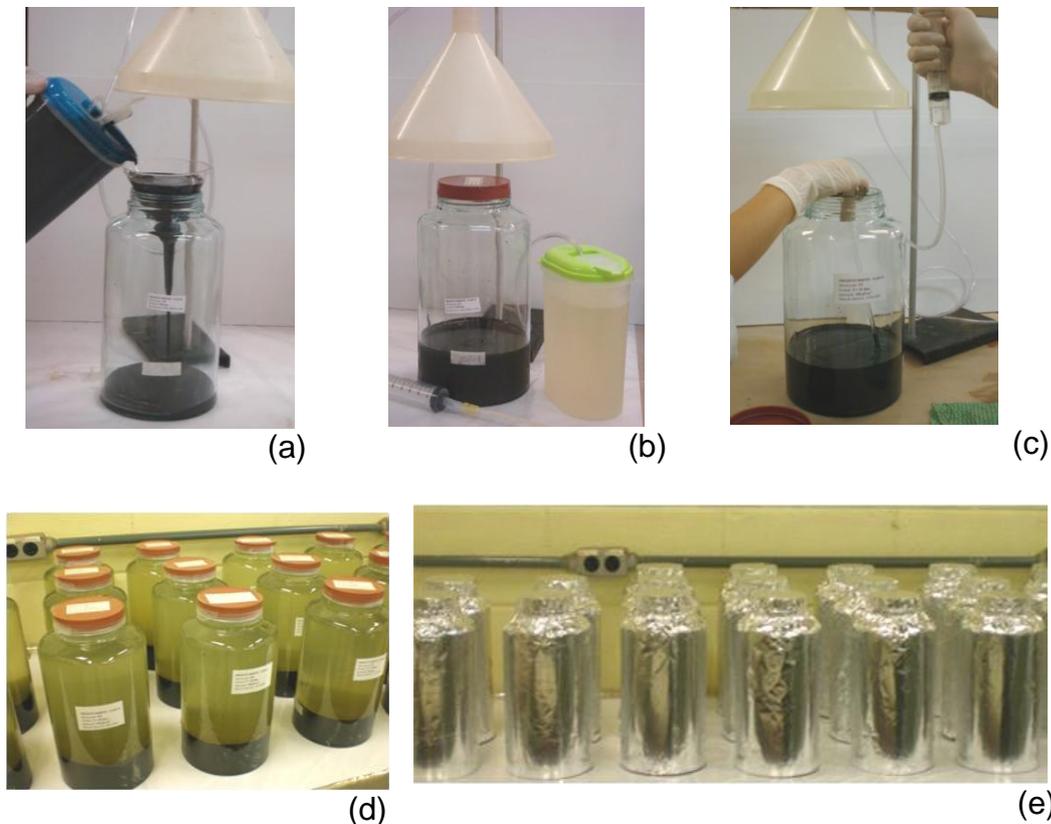


FIGURA 5.5 - Montagem dos microcosmos: (a) aplicação das amostras de sedimento, (b) adição da solução de nitrato, (c) aplicação das amostras de água, (d) fechamento com tampa de rosca plástica e (e) cobertura com folhas de papel alumínio.

O tempo total de incubação dos experimentos em microcosmos tratados com nitrato foi de 145 dias. No decorrer desse tempo, foram determinados 5 períodos de incubação, nos quais eram desmontados 6 frascos, sendo 3 microcosmos- controle e 3 microcosmos-tratamento (com aplicação de nitrato de cálcio). Os períodos de incubação avaliados foram  $t=0$  (após a estabilização do sistema);  $t=5$ ;  $t=25$ ;  $t=85$  e  $t=145$  dias após a montagem.

Assim como na montagem dos experimentos, a abertura dos microcosmos foi realizada sob atmosfera de nitrogênio gasoso para evitar a oxidação das amostras (FIGURA 5.6). Após a desmontagem dos experimentos, foram realizadas, em todos os períodos de incubação, as determinações dos parâmetros físico-químicos, bem como, as análises químicas e ecotoxicológicas das amostras de sedimento, água intersticial e coluna de água.

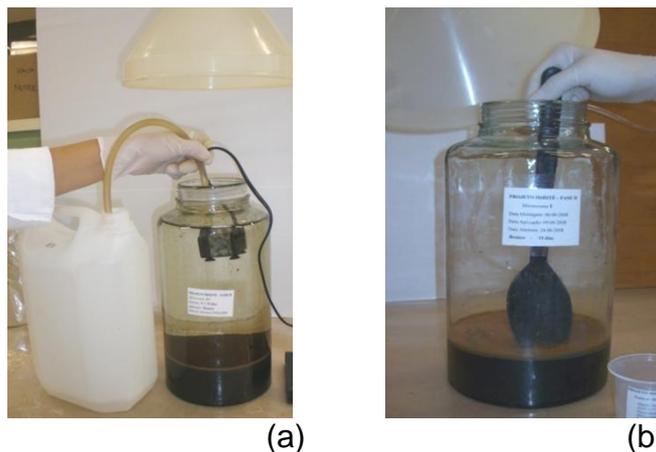


FIGURA 5.6 - Desmontagem dos microcosmos: (a) retirada da coluna de água utilizando uma bomba submersa e (b) retirada das amostras de sedimento.

### 5.6.1.1 - Análises químicas e ecotoxicológicas nos ensaios em microcosmos com adição de nitrato de cálcio

Para as amostras de coluna de água, água intersticial e sedimentos foram realizadas medidas de pH e potencial redox através de um pHmetro portátil da marca Digimed, modelo DM-2P, utilizando um eletrodo combinado de pH, modelo DME-CV2, e de platina, modelo DMR-CP2, respectivamente.

Além dos parâmetros acima citados, para as amostras de coluna de água, foram determinadas as concentrações de oxigênio dissolvido (OD), utilizando-se um oxímetro marca YSI, modelo 58, e também a turbidez, utilizando um turbidímetro portátil da marca HACH, modelo 2100P.

Foram realizadas ainda análises químicas, descritas em detalhes no item 5.3.1: sulfato, Fe(II), nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) - nitrito, nitrato, amônia, ortofosfato, metais dissolvidos, N total, P total e testes de toxicidade utilizando o organismo *C. silvestrii*, descrito em detalhes no item 5.5.1, tanto nas amostras de coluna de água como nas de água intersticial dos sedimentos.

Para as amostras de sedimento foram realizadas, seguindo as metodologias descritas no item 5.3.2, as análises de C, N e S totais, P total, P biodisponível, SVA e MES, metais potencialmente biodisponíveis, HPA e hidrocarbonetos alifáticos, e MEV (realizadas apenas em t=0 e t=145 dias) e também os testes de toxicidade utilizando o organismo *C. xanthus*, descrita em detalhes no item 5.5.2.

Na TABELA 5.4 está apresentado um resumo das análises realizadas, em todos os períodos de incubação, após a abertura e desmontagem dos microcosmos utilizados nos experimentos com adição de nitrato de cálcio.

TABELA 5.4 - Resumo das análises realizadas após a desmontagem dos microcosmos utilizados nos experimentos com adição de nitrato de cálcio.

Análises	Período de Incubação (dias)				
	0	5	25	85	145
pH	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
E <sub>H</sub>	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
OD	+	+	+	+	+
Turbidez	+	+	+	+	+
Alcalinidade	+	-	-	-	+
CS totais	×	×	×	×	×
N total	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
P total	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
P biosponível	×	×	×	×	×
SVA e MES	×	×	×	×	×
Metais	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
HPA e Alcanos	×	×	×	×	×
MEV	×	-	-	-	×
COD	○	○	○	○	○
NID	○	○	○	○	○
Ortofosfato	○	○	○	○	○
Sulfato	○	○	○	○	○
Fe (II)	○	○	○	○	○
Testes de Toxicidade	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗

Legenda:

- ⊗ Análises realizadas nas amostras de coluna de água, água intersticial e sedimentos.
- Análises realizadas nas amostras de coluna de água e água intersticial.
- +
- ×
- Análises não realizadas.

### 5.6.2 - Tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>

Nesse ensaio foram utilizadas as amostras de sedimento superficial e água da interface sedimento-coluna de água coletadas em março de 2010. O

*Phoslock*<sup>TM</sup> utilizado nos ensaios em microcosmos foi doado ao LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar pela empresa *Phoslock Water Solution Ltda.*

Assim como para os ensaios com adição de nitrato, no dia da montagem dos experimentos, as amostras coletadas foram acondicionadas em diferentes recipientes com capacidade de 100 L, homogeneizadas e mantidas sob atmosfera de nitrogênio para evitar a oxidação (FIGURA 5.4).

Foram construídos 30 experimentos em microcosmos utilizando frascos de vidro de 5 L (30 cm de altura e 16 cm de diâmetro). Novamente, as amostras de sedimento foram colocadas nos frascos utilizando um funil (FIGURA 5.7a). Em seguida, as amostras de água foram adicionadas, evitando ao máximo a re-suspensão dos sedimentos, com o auxílio de uma seringa de 60 mL e, posteriormente, com uma mangueira de silicone ligada a uma bomba submersa (marca Sarlobetter, modelo S160) (FIGURA 5.7b). Cada um dos frascos montados continha 5 cm de sedimento (aproximadamente 1 kg) e 25 cm de coluna de água (aproximadamente 4L).

Quinze dos 30 experimentos receberam a aplicação de 13,59 g de *Phoslock*<sup>TM</sup>, sendo o restante dos frascos utilizados como microcosmos-controle. A quantidade de produto utilizada foi calculada com base na concentração de ortofosfato presente nas amostras de água coletadas na interface sedimento-coluna de água, presente nas águas intersticiais do sedimento e também na concentração de P biodisponível nos sedimentos. A proporção usual recomendada pela empresa e utilizada neste estudo foi de 100 *Phoslock*<sup>TM</sup> : 1 P (em massa).

O produto foi aplicado através de uma suspensão contendo *Phoslock*<sup>TM</sup> e 150 mL de água da coluna (FIGURA 5.7c), adicionada lentamente na superfície da água do microcosmo (FIGURA 5.7d). Após a aplicação, a água foi levemente homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro.

Todos os procedimentos acima descritos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio gasoso, em uma tentativa de minimizar a oxidação do material coletado, mantendo as condições iniciais dos mesmos.

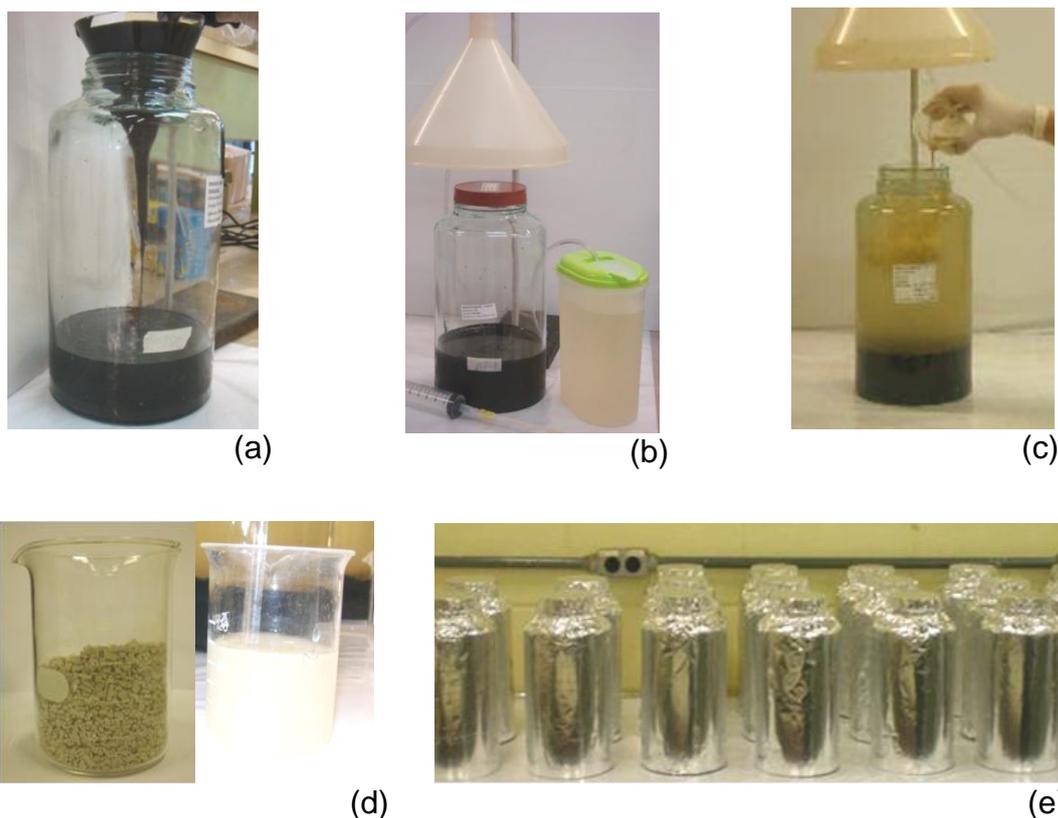


FIGURA 5.7 - Montagem dos microcosmos: (a) aplicação das amostras de sedimento, (b) aplicação das amostras de água, (c) adição da suspensão de *Phoslock*<sup>TM</sup>, (d) *Phoslock*<sup>TM</sup> e (e) cobertura com folhas de papel alumínio.

Os microcosmos foram fechados com tampa de rosca plástica, cobertos com folhas de papel alumínio para evitar a entrada de luz (FIGURA 6.7e) e mantidos sob as mesmas condições experimentais. Os experimentos foram montados em uma sala com ar condicionado, onde a temperatura foi monitorada ambiente durante todo o ensaio. A temperatura média obtida foi de  $21 \pm 1,2^{\circ}\text{C}$ .

O tempo total de incubação dos experimentos em microcosmos com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup> foi de 41 dias ou 984 horas. Durante esse tempo, foram determinados 13 períodos incubação:  $t=0$  (após a estabilização do sistema);  $t=6$ ;  $t=12$ ;  $t=24$ ,  $t=48$ ;  $t=144$ ;  $t=240$ ;  $t=360$ ;  $t=480$ ;  $t=600$ ;  $t=720$ ;  $t=840$  e  $t=984$  horas após a montagem.

Com base nos resultados dos ensaios preliminares realizados no LBGqA-NEDIA/DQ-UFSCar, foram monitoradas, em todos os períodos de incubação, somente as variáveis físico-químicas e a concentração de ortofosfato. Assim, apenas nos períodos  $t=0$  e  $t=984$  horas os microcosmos foram desmontados, sob atmosfera de nitrogênio gasoso, para realização das análises químicas e ecotoxicológicas nas amostras de sedimento, água intersticial e coluna de água. Em

cada um desses dois períodos foram desmontados 6 frascos, sendo 3 microcosmos-controle e 3 microcosmos-tratamento (com aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup>).

### **5.6.2.1 - Análises químicas e ecotoxicológicas nos ensaios em microcosmos com *Phoslock*<sup>TM</sup>**

Na TABELA 5.5 está apresentado um resumo das análises realizadas, em todos os períodos de incubação, após a abertura e desmontagem dos microcosmos utilizados nos experimentos com adição *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Os parâmetros físico-químicos da coluna de água foram monitorados em todos os períodos de incubação. As medidas foram realizadas diretamente nos frascos. O potencial redox e pH foram determinados em pHmetro portátil da marca Digimed, modelo DM-2P, utilizando um eletrodo combinado de pH, modelo DME-CV2, e de platina, modelo DMR-CP2, respectivamente. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi determinada utilizando um oxímetro marca YSI, modelo 58.

Além dos parâmetros acima citados foram também determinadas, em todos os períodos de incubação, a turbidez, utilizando um turbidímetro portátil da marca HACH, modelo 2100P, e a concentração de íons ortofosfato, segundo metodologia descrita no item 5.3.1.3. Para realização dessas análises foi necessária a retirada de uma alíquota de 60 mL de água de cada experimento em microcosmo, com auxílio de uma seringa. Esse procedimento foi realizado sob atmosfera de N<sub>2</sub>, para tentar evitar a oxidação das amostras.

Para as amostras de coluna de água e água intersticial coletadas em t=0 e t=984 horas, foram também realizadas análises químicas, descritas em detalhes no item 5.3.1, de sulfato, Fe (II), nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) - nitrito, nitrato, amônia, ortofosfato, metais dissolvidos, N total, P total e testes de toxicidade utilizando o organismo *C. silvestrii*, descrita em detalhes no item 5.5.1, tanto nas amostras de coluna de água como nas de água intersticial dos sedimentos.

Para as amostras de sedimento, coletadas nos mesmos períodos, foram realizadas, seguindo as metodologias descritas no item 5.3.2, as análises de C, N e S totais, P total, P biodisponível, SVA e MES, metais potencialmente

biodisponíveis, HPA e hidrocarbonetos alifáticos e MEV, e também os testes de toxicidade utilizando o organismo *C. xanthus*, descrita em detalhes no item 5.5.2.

Na TABELA 5.5 está apresentado um resumo das análises realizadas, em todos os períodos de incubação, após a abertura e desmontagem dos microcosmos utilizados nos experimentos com adição *Phoslock*<sup>TM</sup>.

TABELA 5.5 - Resumo das análises realizadas após a desmontagem dos microcosmos utilizados nos experimentos com adição *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Análises	Período de Incubação (horas)												
	0	6	12	24	48	144	240	360	480	600	720	840	984
pH	⊗	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊗
E <sub>H</sub>	⊗	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊗
OD	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Turbidez	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CS totais	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×
N total	⊗	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	⊗
P total	⊗	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	⊗
P biossonível	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×
SVA e MES	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×
Metais	⊗	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	⊗
HPA e Alcanos	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×
MEV	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×
COD	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
NID	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
Ortofosfato	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	○
Sulfato	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
Fe (II)	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
Testes de Toxicidade	⊗	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	⊗

Legenda:

- ⊗ Análises realizadas nas amostras de coluna de água, água intersticial e sedimentos.
  - Análises realizadas nas amostras de coluna de água e água intersticial dos sedimentos.
  - +
- Análises realizadas somente nas amostras de coluna de água.
- ×
- Análises realizadas nas amostras de sedimento.
- 
- Análise não realizada.

## 5.7 - Análises estatísticas

Os ensaios em microcosmos foram realizados sempre em triplicata e, em virtude disso, os resultados obtidos nas análises realizadas foram sempre apresentados na forma de médias e desvio padrão.

As análises estatísticas foram utilizadas com o objetivo de verificar as possíveis variações entre os microcosmos-controle e tratamento para cada tecnologia de remediação testada e, ainda, avaliar a influência do tempo de incubação sobre os analitos estudados. Tais análises foram realizadas pela Empresa Júnior de Estatística do Departamento de Estatística da UFSCar.

Assim, foram realizadas Análises de Variância para as variáveis respostas, considerando-as de forma geral e individual. A ANOVA 'two-way' foi a técnica utilizada para verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores (tempo de incubação e tipo de tratamento) exercem influência em alguma variável resposta. Para que as informações obtidas através deste teste paramétrico sejam confiáveis, é preciso analisar algumas suposições, através dos resíduos que precisam ser normalmente distribuídos, independentes e com variância constante. A realização de testes de normalidade avalia se os resíduos apresentam uma distribuição normal sendo a hipótese nula a hipótese de normalidade (JOHNSON e WICHERN, 1982). O teste de Tukey de comparações múltiplas foi utilizado para determinar a diferença entre as amostras.

## **6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 - Etapa de confirmação de diagnóstico**

#### **6.1.1 - Determinação das variáveis físico-químicas**

As variáveis físico-químicas determinadas *in situ* na coluna de água dos pontos amostrados na Represa Ibirité, Córrego Pintados, Ribeirão Ibirité e Córrego Taboões estão apresentadas na TABELA 6.1

Para os pontos coletados dentro da Represa Ibirité as medidas na coluna de água foram realizadas em três profundidades (superfície, meio e interface sedimento-coluna de água), enquanto que para os ambientes lóticos as determinações foram realizadas apenas na superfície, dado as baixas profundidades desses cursos de água.

TABELA 6.1 - Variáveis físico-químicas determinadas in situ na coluna de água da Represa Ibirité e tributários.

Ponto	Matriz	pH	T (°C)	E <sub>H</sub> (mV)	OD (mg L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
TAB	Superfície	8,1	20,2	208	7,1	1,4	1,1
P1C	Superfície	7,0	17,8	25	4,7	74,5	17,6
P2	Superfície	7,7	21,7	154	7,5	41,9	14,6
	Meio	7,8	20,5	193	7,3	43,2	nd
	Interface	7,0	20,4	-109	2,2	43,8	nd
P3	Superfície	8,3	21,7	41	7,7	41,5	13,2
	Meio	8,2	20,7	47	8,0	42,3	nd
	Interface	7,3	20,2	-32	4,9	42,0	nd
P4	Superfície	7,6	21,1	157	7,2	42,1	25,2
	Meio	7,7	20,5	181	6,6	42,3	nd
	Interface	7,4	20,0	192	5,3	42,9	nd
P1D	Superfície	7,6	20,7	-19	5,8	40,8	7,6

nd: valores não determinados; OD = oxigênio dissolvido.

No ponto P1C, coletado no Ribeirão Ibirité, à montante da represa, foi registrado o menor valor de temperatura (17,8 °C) e o maior valor de condutividade (74,5 mS cm<sup>-1</sup>) na coluna de água. Comparado com os demais locais de coleta, este ponto apresentou o menor valor de OD na água de superfície (4,7 mg L<sup>-1</sup>), provavelmente a influência aporte de esgoto sanitário sem tratamento lançado nesse ribeirão. O valor determinado de pH foi de 7,0 e a turbidez de 17,6 NTU. O potencial redox registrado para este ponto foi de 25 mV.

Para os pontos coletados dentro do reservatório, as profundidades máximas registradas foram de 8,8, 6,5 e 4,1 m para P2, P3 e P4, respectivamente.

Com relação às determinações *in situ* na Represa Ibirité, nota-se que os perfis de temperatura nos três pontos amostrais apresentam uma tendência de diminuição com o aumento da profundidade da coluna de água, sendo que a variação média entre a superfície e a interface sedimento-coluna de água foi de 1,3 °C. A mesma tendência é observada para as concentrações de OD, com valores próximos a 7,5-8,0 mg L<sup>-1</sup> na coluna de água e entre 2,2-5,3 mg L<sup>-1</sup> na interface sedimento-coluna de água.

Para os pontos P2 e P4, o pH permaneceu levemente alcalino, variando entre 7,6 e 7,8 na coluna de água, enquanto que o ponto P3 apresentou

um valor mais elevado de pH (8,3). Os valores de condutividade elétrica permaneceram próximos, variando entre 41,5 e 43,7 mS cm<sup>-1</sup>. O ponto P4 apresentou maior turbidez (25,2 NTU), enquanto que para os pontos P2 e P3 os valores foram de 14,6 e 13,2, respectivamente.

Os valores de E<sub>H</sub> obtidos na coluna de água variaram entre 41 e 193 mV (características oxidantes). A interface sedimento-coluna de água apresentou características redutoras, com valores entre -32 e -109 mV para os pontos P2 e P3. No entanto, o ponto P4 apresentou valor positivo de potencial redox (192 mV) na interface sedimento-coluna de água da Represa Ibirité. Apesar de não ser conhecida as variações nictemerais para a Represa Ibirité, os dados aqui apresentados, são próximos daqueles reportados por BARBOSA (2008), em um estudo sazonal, em que a coluna de água da represa apresentou características oxidantes (até 214 mV), possivelmente um reflexo da elevada atividade fotossintética realizada pelas cianobactéria, enquanto o hipolímnio apresentou características redutoras (até -190 mV).

O ponto P1D, à jusante do reservatório, apresentou uma temperatura de aproximadamente 21 °C na superfície da coluna de água. O pH medido neste ponto apresentou característica levemente alcalina (valor de 7,6) e o potencial redox obtido foi de -19 mV, refletindo o descarte de águas anóxicas de bombeamento de fundo da represa. Em comparação com os valores obtidos no hipolímnio do ponto P2 da represa, a concentração de OD em P1D foi relativamente alta (5,8 mg L<sup>-1</sup>) devido à influência do turbilhonamento das águas provocado pelo vertedouro do reservatório (BARBOSA, 2008). Os valores de turbidez e condutividade foram de 7,6 NTU e 40,8 mS cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

O ponto amostral localizado na nascente do Córrego Taboões (sua parte elevada) foi utilizado neste trabalho como sítio de referência, e apresentou características distintas dos pontos amostrais de estudo antes mencionados. A concentração de oxigênio dissolvido do Córrego Taboões foi de 7,1 mg L<sup>-1</sup> e a temperatura foi de 20,2 °C. O pH medido neste deste ponto apresentou um valor de 7,6. A condutividade e a turbidez apresentaram os menores valores entre os pontos estudados (1,4 mS cm<sup>-1</sup> e 1,1 NTU , respectivamente).

## 6.1.2 - Nutrientes nas águas

Foram determinadas as concentrações de nitrato, nitrito, amônia, ortofosfato e sulfato dissolvidos, além das concentrações de P total e N total nas amostras de água superficial, da interface sedimento-coluna de água e água intersticial dos sedimentos. Os resultados para os nutrientes estão apresentados nas FIGURAS 6.1 e 6.2.

Nesta etapa de confirmação de diagnóstico os procedimentos experimentais adotados para determinação de nitrogênio inorgânico dissolvido (nitrato, nitrito e amônia), ortofosfato, N e P totais foram diferentes daqueles descritos no item 5.3. Assim, as descrições dos métodos empregados bem como seus respectivos valores de limites de quantificação estão apresentadas no APÊNDECE XIII e XIV.

Como esperado, o ponto investigado como sítio de referência (Córrego Taboões), apresentou as menores concentrações de nutrientes dissolvidos e o maior número de analitos com valores abaixo do limite de quantificação. Neste ponto, nenhum dos nutrientes dissolvidos estudados foi detectado nas amostras de água superficial e nas amostras de águas intersticiais dos sedimentos.

Como mostrado na FIGURA 6.1 a concentração de nitrato e nitrito nas águas superficiais do ponto P1C (Ribeirão Ibirité após a confluência com o Córrego Pintados, antes de descarregar na Represa Ibirité) ficaram abaixo do limite de detecção do método. No entanto, os valores de amônia e ortofosfato determinados neste ponto foram os mais elevados ( $11 \text{ mg L}^{-1}$  e  $605 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), evidenciando mais uma vez os impactos causados pelo lançamento de efluentes industriais e esgoto sanitário no Ribeirão Ibirité.

As mesmas considerações podem ser feitas para as águas intersticiais dos sedimentos do ponto P1C, ou seja, concentrações de nitrito e nitrato abaixo dos valores de LQ e altas concentrações de amônia e ortofosfato ( $25 \text{ mg L}^{-1}$  e  $189 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente).

Para o ponto P1D (no Ribeirão Ibirité à jusante da represa) um perfil diferente pode ser observado que é caracterizado por valores de concentração de nitrato de  $1,21 \text{ mg L}^{-1}$  e nitrito de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração de íons amônio para este ponto foi de apenas  $0,41 \text{ mg L}^{-1}$  e a concentração de ortofosfato ficou abaixo do

LQ para água superficial, indicando o forte potencial de reação/retenção da represa que age como barreira ou como um 'reator' anaeróbico para nutrientes e contaminantes.

Com relação às águas intersticiais dos sedimentos o ponto P1D foi o único que apresentou valores detectáveis de nitrato e nitrito (1,09 e 0,03 mg L<sup>-1</sup>). Este ponto apresentou ainda o menor valor de concentração de amônia medido nas águas intersticiais (2,17 mg L<sup>-1</sup>).

Para as amostras de água coletadas na represa as concentrações de nitrato variaram entre 1,01 e 1,23 mg L<sup>-1</sup> para as águas superficiais e entre 1,12 e 1,29 mg L<sup>-1</sup> para as águas da interface sedimento-coluna de água. Esses analitos não foram detectados nas águas intersticiais dos sedimentos da represa. Entretanto, altos valores de concentração de amônio (entre 11,25 e 12,5 mg L<sup>-1</sup>) foram detectados nas águas intersticiais, evidenciando condições tipicamente redutoras da região hipolimnética da represa.

As concentrações de ortofosfato variaram entre 26,2 e 32,6 µg L<sup>-1</sup> nas amostras superficiais. Para as amostras da interface o ortofosfato foi detectado apenas no ponto P2 (concentração de 50,58 µg L<sup>-1</sup>). Para as águas intersticiais as concentrações obtidas foram relativamente elevadas e variaram entre 133, 8 e 172,9 µg L<sup>-1</sup>.

As altas concentrações de amônia e ortofosfato obtidas nas amostras de água intersticial dos sedimentos da represa corroboram os valores obtidos em estudos pretéritos por MOZETO (2003), em que foram realizados cálculos conservativos, aplicando a 1ª Lei de Fick, que evidenciaram que os sedimentos da Represa Ibirité atuam como fonte interna de ortofosfato e amônia para coluna de água.

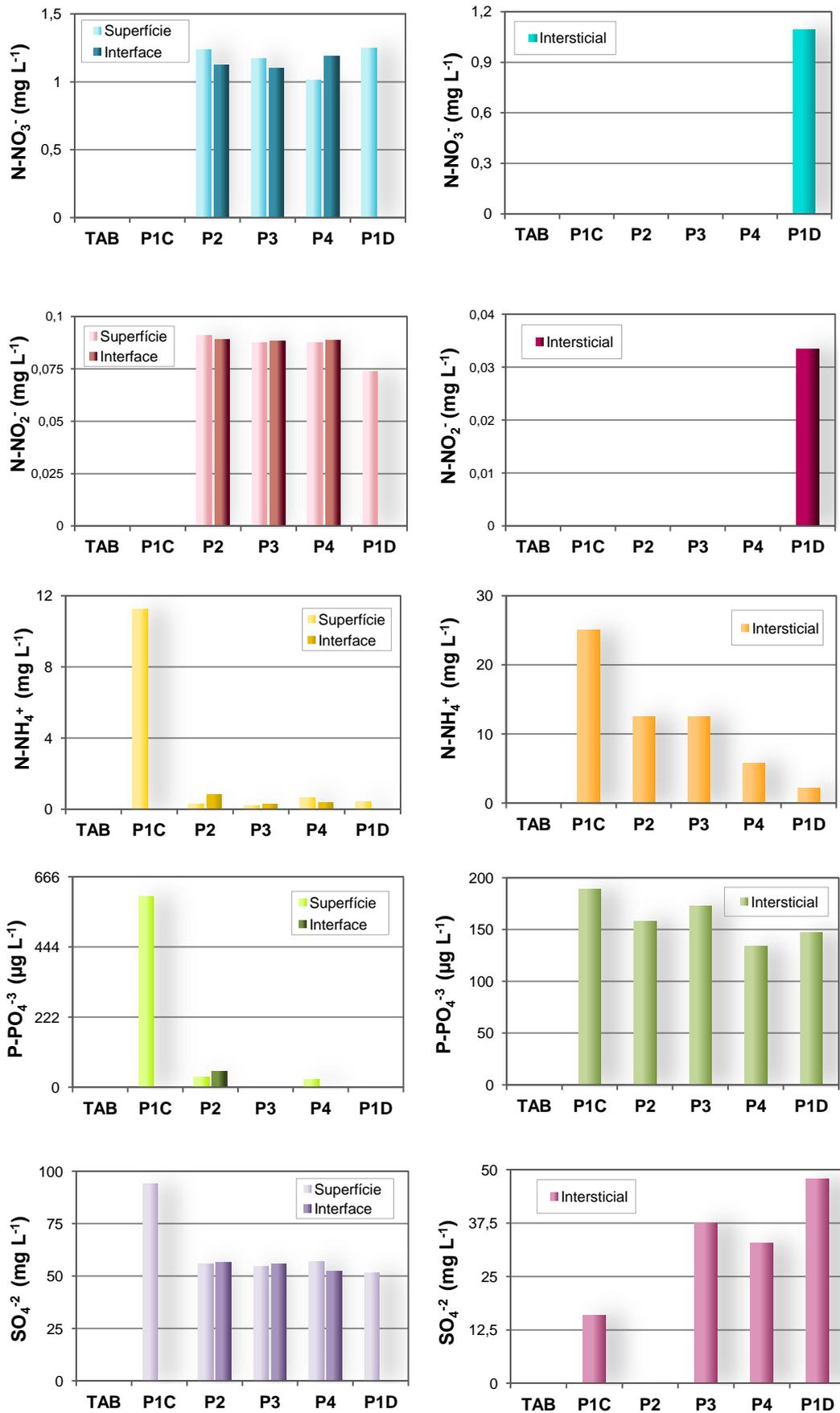


FIGURA 6.1 - Concentração (mg L<sup>-1</sup>) de nutrientes dissolvidos nas amostras de água superficial, interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentos coletadas na Represa Ibitaré e tributários.

Como mostrado na FIGURA 6.1 as concentrações de sulfato determinadas nas amostras de água superficial do reservatório são bastante elevadas (entre 54,6 e 56,9 mg L<sup>-1</sup>) e não diferem muito das concentrações obtidas nas águas da interface sedimento-coluna de água (entre 52,5 e 56,7 mg L<sup>-1</sup>). As águas intersticiais apresentaram os menores valores de concentração de sulfato (entre 32,9 e 37,6 mg L<sup>-1</sup>), uma vez que as condições reduzidas dos sedimentos da represa levam à redução do sulfato, gerando um grande estoque de sulfetos nos sedimentos.

O histórico de adição de sulfato de cobre na Represa Ibirité pode ser um dos responsáveis pelas elevadas concentrações de sulfato no reservatório. No entanto, deve-se registrar que o ponto P1C apresentou a mais elevada concentração de sulfato (93,9 mg L<sup>-1</sup>) nas águas superficiais, indicando que as altas concentrações deste analito podem ter origem nos efluentes industriais lançados diretamente nos cursos de água (MOZETO, 2008). De acordo com os resultados apresentados em um relatório parcial da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC, 1995) para REGAP/Petrobras, valores bastante altos de concentração de sulfato, variando de 137 a 292 mg L<sup>-1</sup> (entre Nov/1994 e Abr/1995), foram determinados em um ponto amostral localizado no Córrego Pintados, à jusante do lançamento do efluente da Lagoa de Polimento (LAP) da REGAP. Ainda no Córrego Pintados, em um ponto amostral à montante da confluência com Ribeirão Ibitié, os valores de sulfato reportados variaram entre 139 a 250 mg L<sup>-1</sup> (para o mesmo período de amostragem). Este relatório indicou ainda que as concentrações de sulfato no Ribeirão Ibirité, à montante da confluência com o Córrego Pintados, variaram entre 3,9 a 7,1 mg L<sup>-1</sup>. Portanto, tais resultados indicam que as concentrações relativamente altas de sulfato das águas do Ribeirão Ibirité, detectadas no ponto P1C, no presente estudo, podem ser originadas dos efluentes industriais, como os da LAP, lançados diretamente nos cursos de água (MOZETO, 2002).

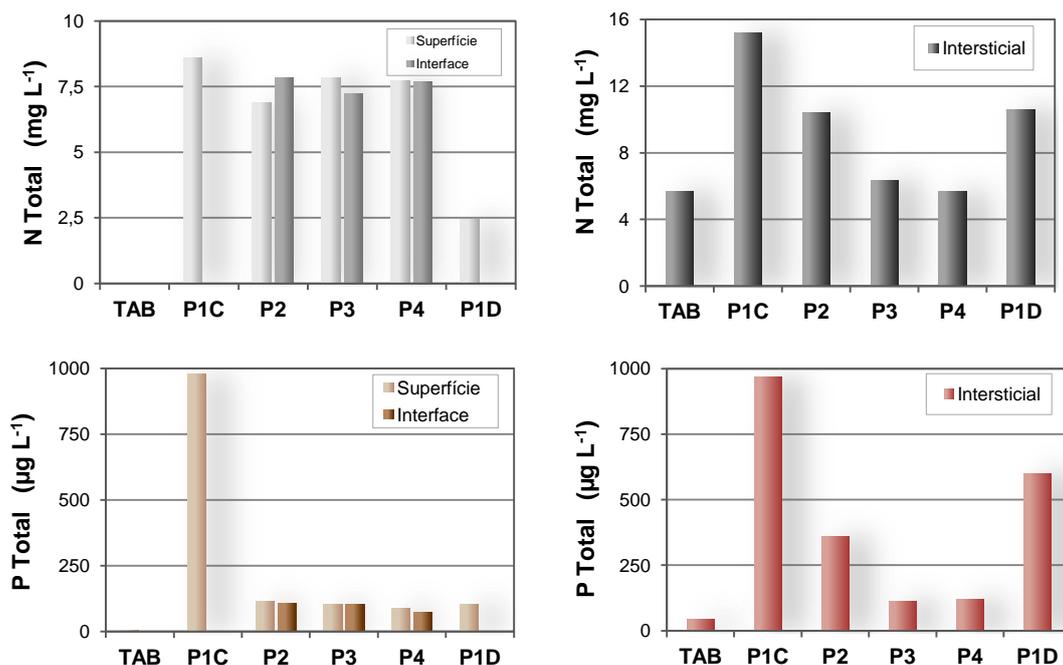


FIGURA 6.2 - Concentração de P total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e N total ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nas amostras de água superficial, interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentos coletadas na Represa Ibirité e tributários.

Foram também determinadas as concentrações de fósforo total (P total) e nitrogênio total (N total) nas amostras de água da Represa Ibirité e cursos de água (FIGURA 6.2).

Os valores de N total nas amostras de água superficial variaram entre 2,43 e 8,58  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto que para as amostras da interface sedimento-coluna de água os valores mantiveram-se próximos, entre 7,23 e 7,83  $\text{mg L}^{-1}$ . Para as águas intersticiais o ponto P1C apresentou o maior valor de concentração 15,19  $\text{mg L}^{-1}$ . No entanto, os valores de N total determinados nas amostras de água devem ser analisados com cautela, uma vez que, em muitos pontos, os valores obtidos foram inferiores às concentrações do nitrogênio inorgânico dissolvido (soma de nitrato, nitrito e amônia). Este fato pode ser explicado pela diferença entre os procedimentos experimentais empregados em cada uma das determinações (APÊNDICE XIV) e foi devidamente corrigido para realização dos ensaios em microcosmos.

Os valores de concentração de P total nas amostras de água superficial da represa variaram entre 88 e 112  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Para as águas intersticiais esses valores foram significativamente maiores, entre 112 e 359  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Entre os tributários o ponto P1C apresentou o valor mais elevado de concentração de P total

978  $\mu\text{g L}^{-1}$  para água superficial e 967  $\mu\text{g L}^{-1}$  para água intersticial dos sedimentos. Esses valores evidenciam a forte contribuição das descargas de esgoto doméstico *in natura* que aportam na represa via Ribeirão Ibitié.

Os dados obtidos sobre a concentração de nutrientes dissolvidos nesta etapa do trabalho servem para reforçar o diagnóstico inicial de BARBOSA (2003) e MOZETO (2003) sobre o alto grau de eutrofização da Represa Ibitié e baixa qualidade de suas águas.

### 6.1.3 - Metais, semi-metais e não-metais nas águas

Nas FIGURAS 6.3 e 6.4 estão apresentados os resultados das determinações de metais, semi-metais e não-metais das amostras de água superficial e da interface sedimento-coluna de água coletadas na Represa Ibitié e tributários.

As determinações nas amostras de água da interface foram realizadas apenas nas amostras coletadas no reservatório devido à baixa profundidade dos cursos de água.

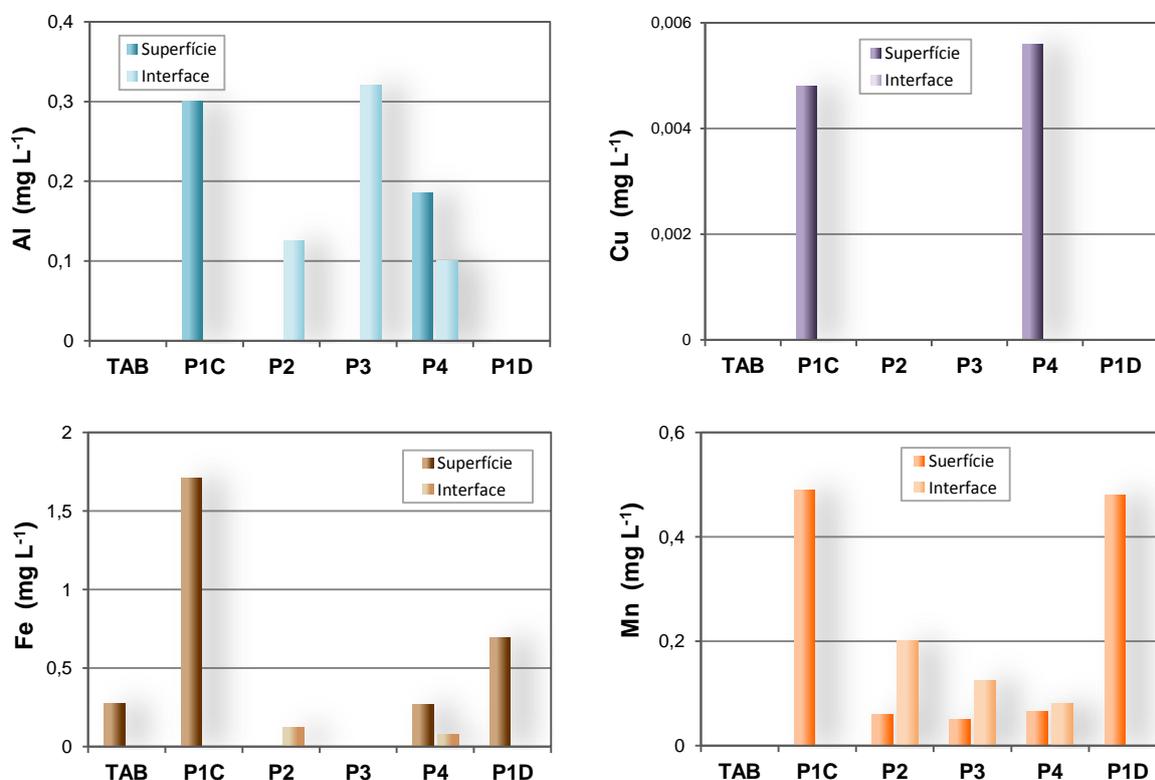


FIGURA 6.3 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais detectados nas amostras de água superficial e da interface sedimento-coluna de água coletadas na Represa Ibitié e tributários.

Os dados aqui apresentados são referentes às extrações de metais totais em águas superficiais (amostras não filtradas e digeridas). Os elementos As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Se e Zn apresentaram valores de concentração abaixo do limite de quantificação do método para todos os pontos estudados e, por este motivo, tais resultados, não foram representados graficamente. Como mostrado na FIGURA 6.3 o Fe e Al apresentaram as concentrações mais elevadas encontradas nessas amostras, fato que pode ser explicado pela abundância desses elementos na crosta terrestre, tratando-se, portanto, de contribuição natural como erosão e transporte de solos. O Cu também apresentou alguns valores detectáveis nas amostras de água superficial coletada nos pontos P2 e P3 da Represa Ibirité, para o que se postula como uma contribuição do uso de sulfato de cobre como algicida na represa.

Foram também determinadas as concentrações de metais, semi-metias e não-metals nas amostras de água intersticial dos sedimentos coletados no reservatório e tributários (FIGURA 6.4). Para os elementos Co, Cr, Ni e Se os valores obtidos ficaram abaixo do LQ do método em todos os pontos coletados e por este motivo não foram representados graficamente.

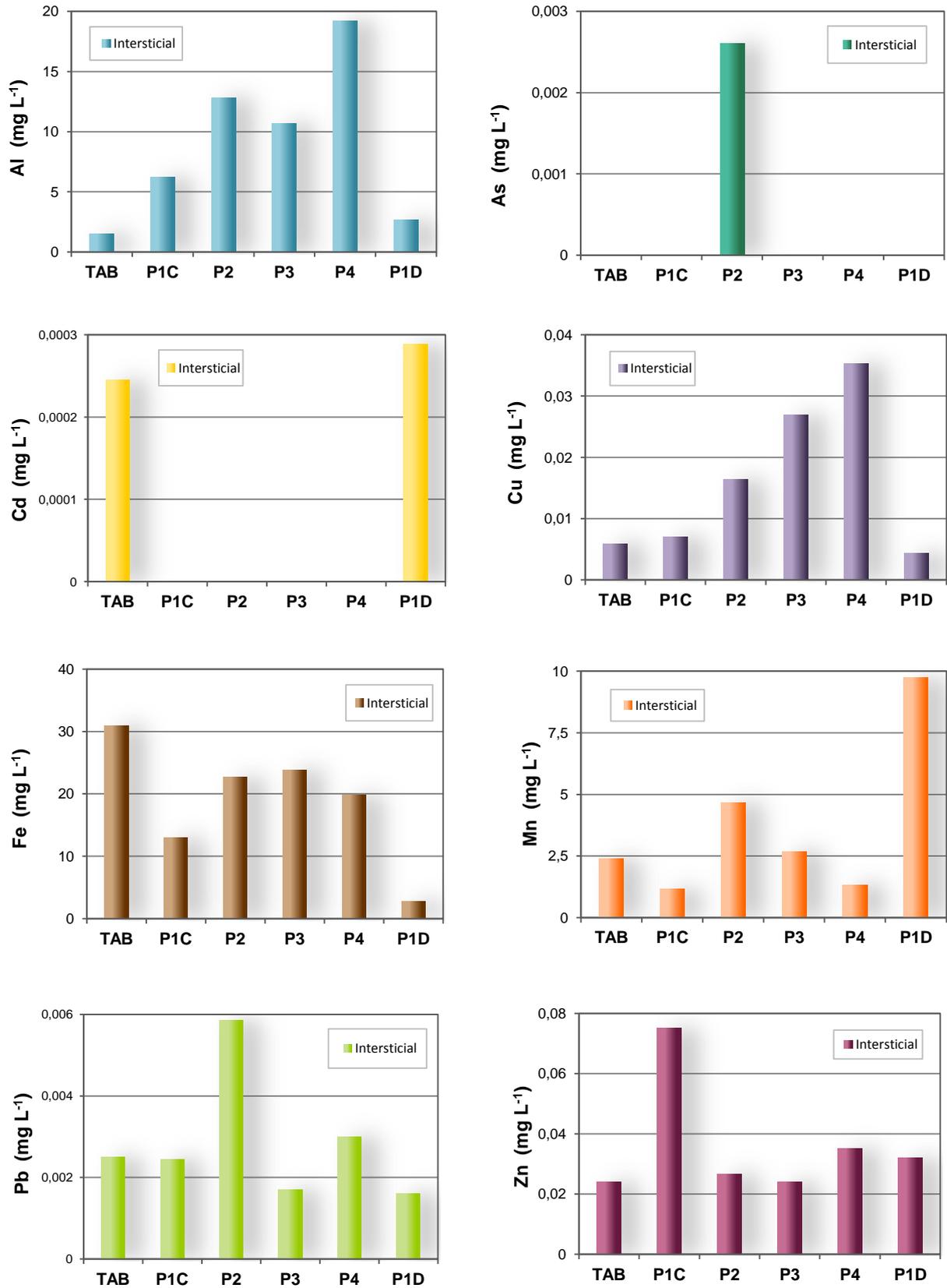


FIGURA 6.4 - Concentração (mg L<sup>-1</sup>) de metais e semi-metais detectados nas amostras de água intersticial dos sedimento da Represa Ibirité e tributários.

As águas intersticiais dos sedimentos são consideradas resultado do equilíbrio químico entre as partículas de sedimento, seus organismos e a água e atuam como reservatório de elementos, considerado por muito autores, como o reservatório de espécies químicas verdadeiramente biodisponíveis para organismos bentônicos (MACDONALD *et al.*, 2000; LEONARD *et al.*, 1996; ANKLEY *et al.*, 1996; USEPA, 2000). Em geral, este compartimento apresenta concentrações individuais de metais inferiores às aquelas encontradas nas amostras de sedimento. No entanto, existe a possibilidade de um efeito acumulativo que pode resultar em toxicidade aos organismos bentônicos (USEPA, 2000).

Para avaliar o efeito em potencial das concentrações de metais (Cd, Cu, Pb, Zn e Ni) das águas intersticiais, foi aplicado o VGQS das águas intersticiais, chamado VGUTAI (Valores Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais) desenvolvido pela USEPA (USEPA, 2000):

$$VGUTAI = \frac{[M]}{[FCV]}$$

onde o *FCV* ('*final chronic value*') é a concentração de metal que provoca mortalidade de 50% dos organismos-teste em testes com água somente e *M* é a concentração do metal na água intersticial ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Se a soma dos VGUTAI dos cinco metais em questão for menor que 1, a toxicidade nos sedimentos não deve ocorrer, como também mostra um amplo banco de dados da *USEPA* e da *Environment Canada*. Como no Brasil não há valores definidos de *FCV* ('*Final Chronic Value*') para critérios de qualidade da água, empregaram-se os valores estipulados pela *USEPA*, para dureza de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (USEPA, 2000). Os valores de *FCV* utilizados neste estudo foram de 0,6 para o Cd, 6,3 para Cu, 1 para Pb, 87 para Ni e 58 para o Zn.

A TABELA 6.2 os resultados da aplicação do VGUTAI para as amostras de água intersticial dos sedimentos coletados na Represa Ibirité e cursos de água. Em todos os pontos estudados, o VGUTAI foi excedido, ou seja, o valor do somatório do VGUTAI  $>1$ . Os valores mais elevados do somatório foram encontrados nos pontos da represa, sendo a contribuição do Cu e Pb as mais expressivas para o aumento do VGUTAI.

TABELA 6.2 - Valores-guias de unidade de águas intersticiais (VGUTAI) para os pontos amostrados na Represa Ibirité e tributários

Ponto	VGUTAI					Σ VGUTAI
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	
TAB	0,40	0,94	nc	2,50	0,41	4,25
P1C	nc	1,12	nc	2,45	1,29	4,86
P02	nc	2,61	nc	5,85	0,46	8,92
P03	nc	4,28	nc	1,70	0,41	6,39
P04	nc	5,59	nc	3,00	0,60	9,20
P1D	0,47	0,70	nc	1,61	0,55	3,33

nc: valor não calculado pois os valores de concentração do elemento estavam abaixo do LQ do método.

Da mesma forma que a diferença  $\Sigma[MES]-[SVA] > 0$  pode indicar ausência de manifestação de toxicidade, quando valores de  $\Sigma VGUTAI$  são superiores a unidade a toxicidade dos sedimentos pode não se manifestar, uma vez que outras fases ligantes como COD, podem tornar os elementos bioindisponíveis e atenuar ou mesmo abater a toxicidade (LEONARD *et al.*, 1996).

Entretanto, deve-se destacar um importante fato de que os resultados da aplicação do VGUTAI nas amostras da represa, corroboram os estudos de avaliação e identificação da toxicidade (AIT), realizados por RIETZLER *et al* (2008) e MOZETO *et al.* (2008). Tais estudos indicaram que a toxicidade das águas intersticiais dos sedimentos, coletados nos pontos P2 e P3 da Represa Ibirité, é resultado das altas concentrações de amônio e metais (principalmente Cu) presentes nos sedimentos.

#### 6.1.4 - Compostos orgânicos nas águas

Na FIGURA 6.5 estão apresentadas as concentrações de alcanos determinadas nas amostras de água dos pontos coletados na represa e tributários.

A distribuição de alcanos nas águas mostra relativamente altas concentrações do alcano  $n-C_{17}$ , nas amostras de água coletadas nos pontos dentro da represa, bem como, nos pontos P1D e P1C, (FIGURA 6.5). Esta tendência evidencia a contribuição do fitoplâncton presente na represa. Os alcanos de origem biogênica apresentam predomínio de cadeias com número ímpar de carbono. No

fitoplancton os *n*-alcanos mais abundantes são ímpares de cadeia pequena, predominando o *n*-C<sub>15</sub> ou *n*-C<sub>17</sub> (MALDONADO *et al.*, 1999; CLARK e BLUMER, 1967; VOLKMAN *et al.*, 1992). Segundo estudos de MEDEIROS (2005), na Lagoa dos Patos, alguns pontos apresentaram altas concentrações de *n*-C<sub>17</sub>, locais onde existe uma restrita circulação de água é comum a eutrofização devido ao aporte excessivo de nutrientes e matéria orgânica.

Devido à baixa profundidade dos cursos de água estudados as concentrações de hidrocarbonetos nas amostras de água da interface sedimento-coluna de água foram determinadas apenas nos pontos de coleta dentro da Represa Ibirité. Como mostrado nas FIGURAS 6.5a e b, o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de água da superfície e da interface sedimento coluna de água foi bastante parecido para os pontos coletados na represa, com predomínio de hidrocarbonetos de cadeias menores. As mais elevadas concentrações foram detectadas para o alcano *n*-C<sub>17</sub>, que apresentou um valor máximo de 3.500 ng L<sup>-1</sup> para amostra de coluna de água do ponto P2.

A distribuição dos alcanos nas águas intersticiais do reservatório foi bastante semelhante daquela encontrada nas amostras de sedimento (item 6.1.8). Mais uma vez, pode-se notar as altas concentrações de *n*-C<sub>17</sub> devido a presença das cianobactérias na represa. Além disso, a presença dos alcanos de cadeia longa também foi expressiva e está associada à presença de plantas vasculares, cujas ceras cuticulares são caracterizadas por *n*-alcanos de massa molar alta (COLOMBO *et al.*, 1989; VOLKMAN *et al.*, 1992). Este perfil pode ser observado com maior intensidade nos pontos P4, que está localizado próximo a barreira de contenção de macrofitas aquáticas na represa, e também no ponto TAB, onde é possível observar a presença de grande quantidades de folhas sobre os sedimentos, devido da deposição proveniente da mata ciliar.

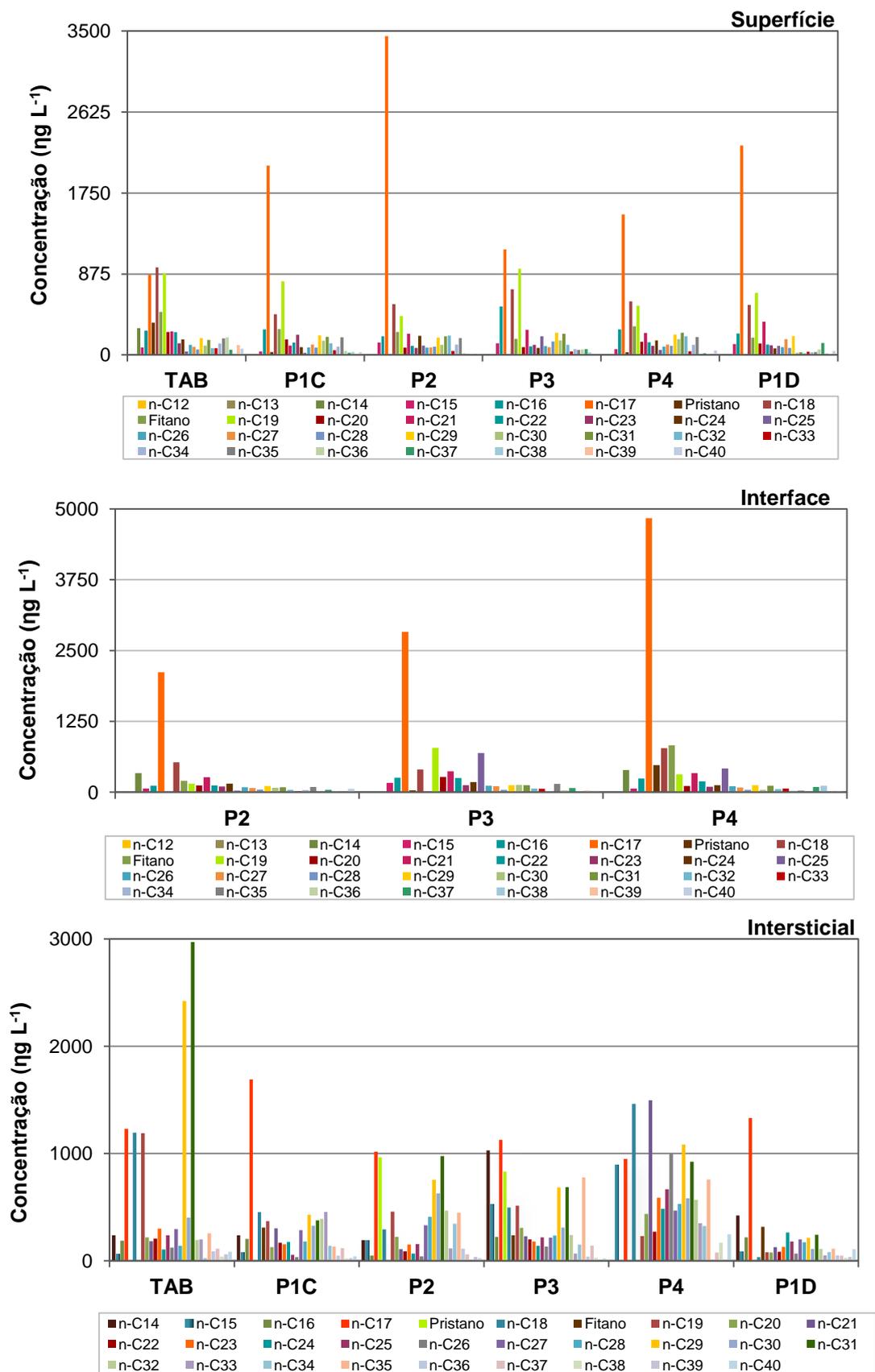


FIGURA 6.5 - Concentração (ng L<sup>-1</sup>) de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de águas superficiais, interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água.

Na FIGURA 6.6 estão apresentados os valores de alcanos totais, ou seja, o somatório das concentrações de alcanos individuais nas amostras de água. Como pode ser observado, os valores variaram entre 4.970 e 14.553  $\text{ng L}^{-1}$ . As mais elevadas concentrações de alcanos totais foram obtidas nas amostras de água intersticial do ponto TAB e P4, devido às altas concentrações dos alcanos de cadeia longa. Para as amostras de água da superfície, os valores de alcanos totais variaram entre 5.691 e 7.137  $\text{ng L}^{-1}$ . Os valores de alcanos totais dentro da represa foram bastante influenciados pelo alcano  $n\text{-C}_{17}$ , que contribuiu com cerca de 48% no P2, 20% no P3 e 27% no P4, para os valores totais.

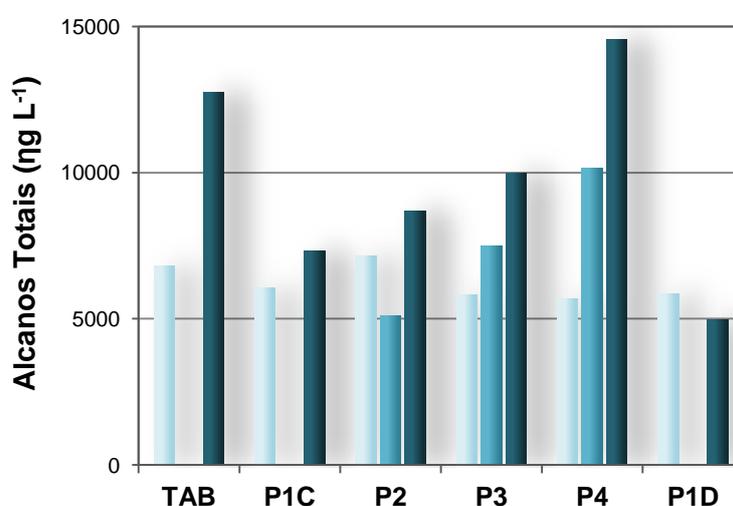


FIGURA 6.6 - Concentração de alcanos totais ( $\text{ng L}^{-1}$ ) nas amostras de água superficial, interfacial e intersticial para os pontos amostrais estudados.

Além dos alcanos, foram também determinadas as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) para as amostras de água superficial coletadas na represa e cursos de água (FIGURA 6.7).

Devido a natureza hidrofóbica dos hidrocarbonetos e suas propriedades físico-químicas como coeficiente de partição octanol-água ( $k_{ow}$ ) e de partição com o carbono ( $K_{oc}$ ) em ambientes aquáticos esses compostos são encontrados preferencialmente adsorvidos a partículas de sedimento, sendo assim a distribuição ambiental dos HPA reflete um aumento na afinidade: águas << sedimentos < biota (COLOMBO *et al.*, 2005). Por este motivo, as concentrações de hidrocarbonetos determinadas nas amostras de água em todos os pontos estudados foram relativamente baixas.

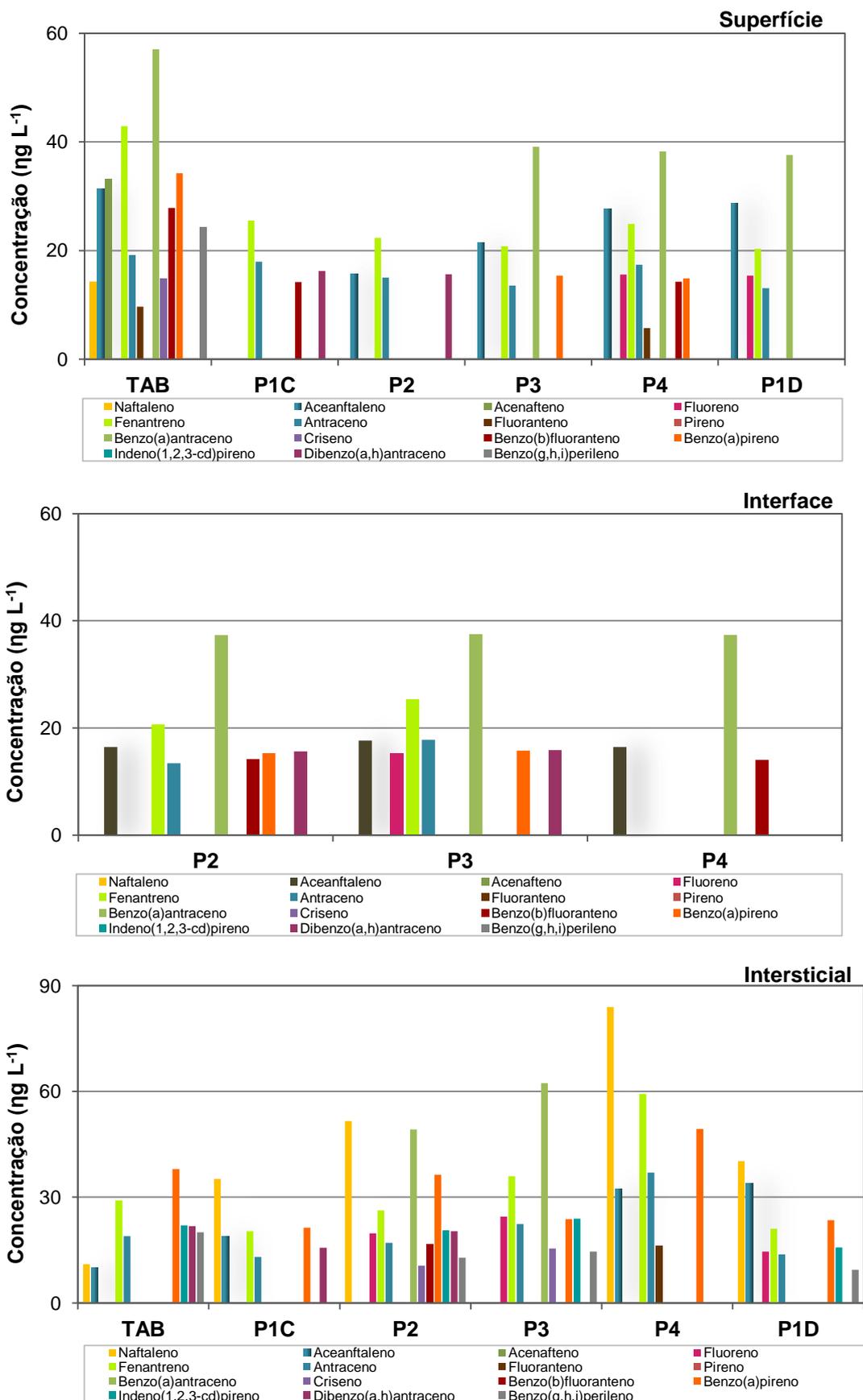


FIGURA 6.7 - Concentração (ng L<sup>-1</sup>) de HPA nas amostras de águas superficiais, da interface sedimento-coluna de água e intersticial dos sedimentos da Represa Ibitaré e cursos de água.

Como mostrado na FIGURA 6.7, a maioria dos compostos estudados apresentou valores de concentração abaixo do limite de quantificação do método para quase todos os pontos estudados. Os compostos naftaleno, indeno(1,2,3-cd)pireno não foram detectados nas amostras de água superficial e da interface. O acenafteno não foi encontrado em nenhuma das matrizes em todos os pontos estudados.

Para as amostras de coluna de água o fenantreno e o benzo(a) antraceno apresentaram os mais elevados valores, variando entre 20,32 a 42,88  $\eta\text{g L}^{-1}$  e 37,31 a 57,33  $\eta\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Para as águas intersticiais o naftaleno foi o composto que apresentou as mais altas concentrações, entre 11,01 e 83,97  $\eta\text{g L}^{-1}$ .

Com relação à concentração de HPA totais, ou seja, o somatório das concentrações de HPA individuais pode ser observado (FIGURA 6.8) que as amostras de água de superfície, em geral, apresentaram valores de concentração inferiores àqueles obtidos para as amostras de água intersticial dos sedimentos.

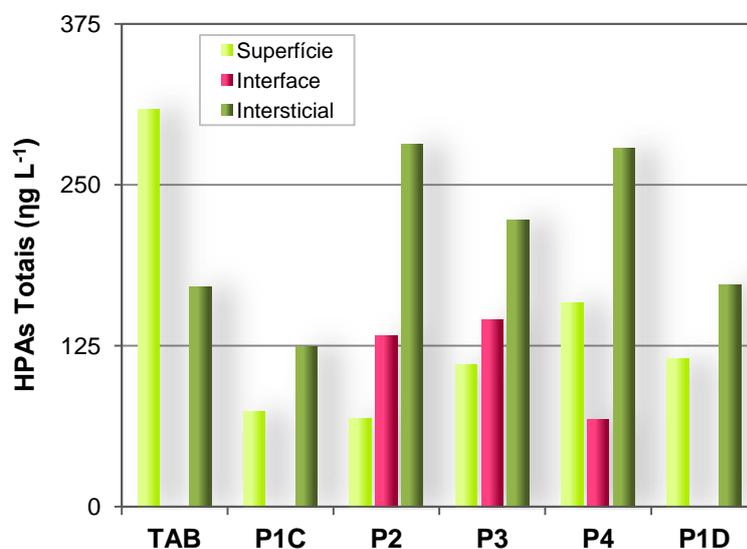


FIGURA 6.8 - Concentração de HPA totais ( $\eta\text{g L}^{-1}$ ) nas amostras de água superficial, interfacial e intersticial para os pontos amostrais estudados.

### 6.1.5 - Caracterização das amostras de sedimentos

As composições granulométricas dos diferentes pontos amostrados estão apresentadas na FIGURAS 6.9 e 6.10. Nas amostras coletadas no Ribeirão Ibirité e

Córrego Taboões (TAB) foram encontrados uma maior porcentagem das frações granulométricas mais grossas, sendo que o ponto P1D apresentou maior porcentagem de areia. Como esperado, as amostras coletadas na represa apresentaram o predomínio de frações mais finas, principalmente argila.

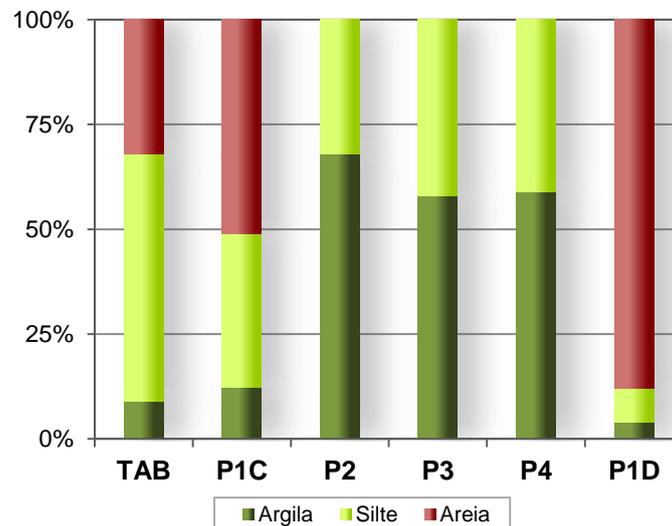


FIGURA 6.9 - Composição granulométrica das amostras de sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água.

Como mostrado na FIGURA 6.10, o teor de umidade para as amostras de sedimento coletadas na Represa Ibirité variou entre 69,9 e 80,8%, enquanto que para os córregos a variação foi de 31,2 a 57,1%. O baixo teor de umidade nas amostras dos córregos é consistente com o fato de que esses sedimentos têm granulometria mais grossa, apresentando assim, baixa capacidade de retenção de água.

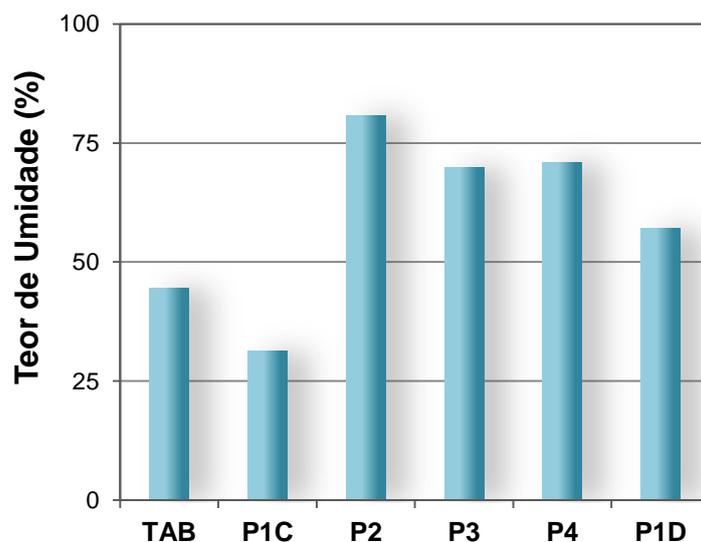


FIGURA 6.10 - Teor de umidade das amostras de sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água.

Foram também determinadas as porcentagens de carbono, nitrogênio e fósforo totais nos sedimentos da Represa Ibirité e tributários (FIGURA 6.11).

As porcentagens de carbono total na represa variaram de 2,21 e 3,35%, sendo esses valores superiores aos encontrados nos pontos coletados no Ribeirão Ibirité. Os baixos valores de C e carbono orgânico total (COT) no ponto P1D podem ser explicados pela sua composição granulométrica, composta principalmente por areia fina e média.

Além disso, para os pontos coletados na represa pode ser observado que as porcentagens de COT foram próximas aos valores de C total, evidenciando para este reservatório a maior parte do C presente nos sedimentos se encontra na forma orgânica.

Os valores de nitrogênio total determinados nas amostras de sedimento foram bastante parecidos e variaram entre 0,32 e 0,54%. O sítio de referência (TAB) apresentou os mais altos valores de C e N dentre os pontos estudados, isso porque este ponto amostral está localizado em uma área de proteção ambiental, que conserva sua densa mata nativa, sendo de grande importância o aporte de matéria orgânica de origem terrestre ao curso de água.

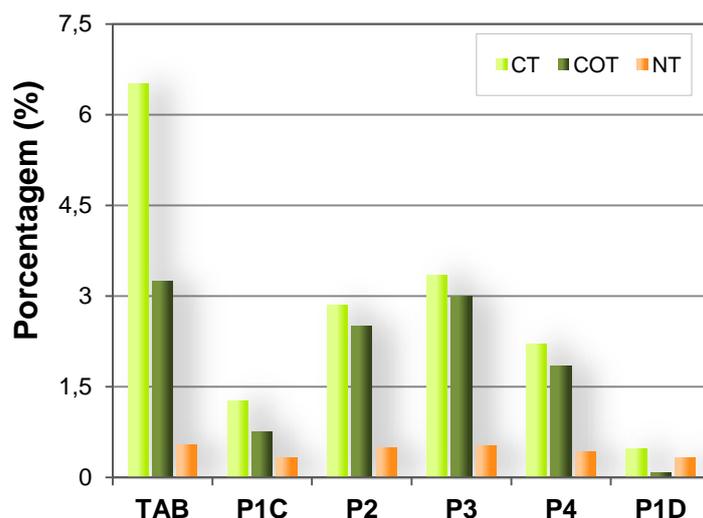


FIGURA 6.11 - Porcentagem de carbono, carbono orgânico e nitrogênio totais nos sedimentos da Represa Ibitiré e cursos de água.

As concentrações de fósforo total (P total) nas amostras de sedimento superficial estudadas variaram entre 189 a 1.445,6 mg kg<sup>-1</sup> (FIGURA 6.12). Os valores elevados encontrados na represa evidenciaram a eutrofização deste ambiente aquático em estudo. No entanto, apesar dos elevados valores para as amostras da Represa Ibitiré, as concentrações obtidas são menores do que aquelas encontradas por SILVÉRIO (2003) nas represas do Sistema Tietê, onde a variação de P total foi de 0,2 a 0,5%.

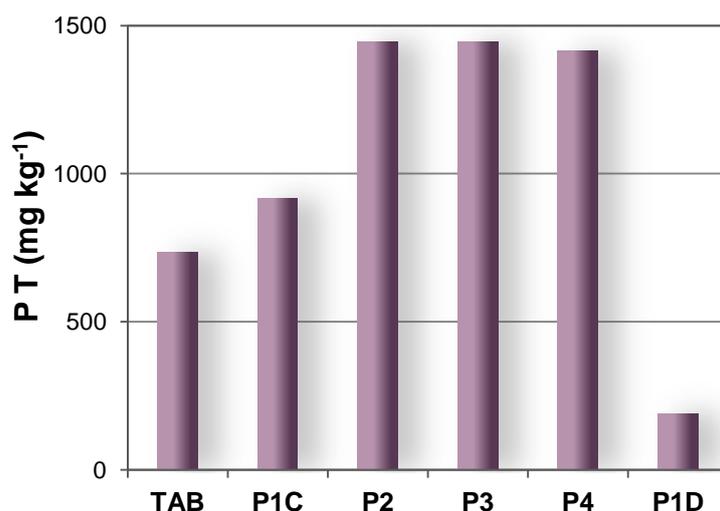


FIGURA 6.12 - Concentração (mg kg<sup>-1</sup>) de fósforo total nos sedimentos da Represa Ibitiré e cursos de água.

### 6.1.6 - SVA e MES dos sedimentos

Os resultados de somatório de MES e SVA estão apresentados na TABELA 6.3. Os dados obtidos apresentaram concentrações que podem ser consideradas extremamente elevadas de SVA nos pontos de dentro represa, chegando a valores próximos de  $250 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Tais valores foram superiores aqueles encontrados por SILVERIO (2003) nos sedimentos dos reservatórios Billings e Rasgão (valores de até  $80 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), pertencentes do sistema Tietê e considerados ambientes aquáticos fortemente impactados.

Essas altas concentrações de sulfetos nos sedimentos da Represa Ibitité estão relacionadas à adição de sulfato de cobre, utilizada no controle de florações de cianobactérias, e também com as relativamente grandes quantidades de sulfato que aportam na represa originadas dos lançamentos dos efluentes nos cursos de água formadores da represa (MOZETO, 2002; CETEC, 1995). Assim, dada as condições bastante redutoras da Represa Ibitité, e ausência de receptores mais energéticos como nitrato e manganês, o sulfato é utilizado como receptor de elétrons na respiração anaeróbia, sendo então reduzido a sulfeto que se liga principalmente ao Fe e Mn. A presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS) nos sedimentos da Represa Ibitité foi confirmada pela caracterização microbiológica realizada pelo CENPES (2008) nos sedimentos do ponto P2 da represa, que apresentou uma contagem de  $9,5 \cdot 10^3 \text{ NMP mL}^{-1}$  de BRS.

Dentre os tributários, o ponto P1C apresentou a maior concentração de SVA, fato que também está relacionado com lançamentos dos efluentes da LAP da REGAP antes mencionados. O ponto TAB apresentou um valor bastante baixo de SVA ( $0,13 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), fato que é condizente com as características oxidantes deste ambiente ( $E_H$  de 52 mV para os sedimentos) e também com as relativamente baixas concentrações de sulfato nas águas ( $<8,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Já o ponto P1D apresentou valores abaixo do limite de quantificação para SVA e para a maioria dos MES, essa diferença dos valores de SVA pode ser atribuída às diferentes características dos sedimentos estudados, uma vez que a granulometria deste ponto é substancialmente diferentes dos demais tributários.

TABELA 6.3 - Resultados da diferença  $\Sigma[MES] - [SVA]$  para as amostras de sedimento dos diferentes pontos estudados.

Ponto	$\Sigma MES (\mu\text{mol g}^{-1})$	SVA ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	$\Sigma MES - SVA$
TAB	0,28	0,13	0,15
P1C	0,51	17,68	-17,16
P02	2,78	249,19	-246,41
P03	1,61	150,18	-148,57
P04	1,69	117,85	-116,16
P1D	0,04	<0,03	-

O SVA é uma fase controladora na partição de alguns cátions metálicos divalentes nos sedimentos e é definido como sendo a fração do sulfeto que é removido dos sedimentos através de uma extração ácida (HCl) a frio (ALLEN *et al.*, 1993). Alguns cátions metálicos como Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Ag formam sulfetos menos solúveis que o sulfeto de ferro. Na TABELA 6.4 estão apresentados os valores do produto de solubilidade ( $k_{ps}$ ) para esses sulfetos metálicos. Esses metais dissolvidos são removidos da água intersticial ou coluna de água por precipitação com sulfeto, substituindo o ferro no FeS. Assim, potencialmente, a toxicidade não é manifestada quando a concentração de SVA excede a soma molar da concentração desses metais (DI TORO *et al.*, 1990).

TABELA 6.4 - Produto de solubilidade ( $k_{ps}$ ) para sulfetos metálicos.

Mineral	$k_{ps}$
<sup>a</sup> FeS (Makinavita)	$2,29 \cdot 10^{-4}$
<sup>a</sup> NiS (millerita)	$5,89 \cdot 10^{-10}$
<sup>a</sup> ZnS (esfarrelita)	$1,58 \cdot 10^{-11}$
<sup>a</sup> CdS (grenokita)	$7,95 \cdot 10^{-15}$
<sup>b</sup> PbS (galena)	$2,14 \cdot 10^{-15}$
<sup>b</sup> CuS (covalita)	$6,31 \cdot 10^{-23}$
<sup>b</sup> Ag <sub>2</sub> S (ancatita)	$7,24 \cdot 10^{-37}$

<sup>a</sup>Retirado de MORSE e ARAKAKI (1993).

<sup>b</sup>Retirado de USEPA (2005).

A USEPA desenvolveu um Valor Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) para esses seis cátions metálicos através da comparação entre o somatório da concentração desses metais e a concentração de SVA. Em termos gerais,

quando há excesso de SVA no sedimento a toxicidade pode não se manifestar, mas o contrário não é necessariamente verdade, uma vez que outras fases, como o carbono orgânico, podem tornar este excesso de metais presentes nos sedimentos não biodisponível (USEPA, 2000).

Como mostrado na TABELA 6.5 o cádmio apresentou valores abaixo do limite de quantificação em todos os pontos estudados. O cobre aparece em concentrações bastante elevadas nos sedimentos da represa, e contribui significativamente para o aumento do  $\Sigma$ MES nesse ambiente. As altas concentrações de cobre nos sedimentos da represa são resultado do forte impacto negativo causado pela aplicação de sulfato de cobre, utilizado no controle do florescimento de algas.

Para os pontos P2, P3, P4 e P1C o somatório das concentrações de MES não excedeu as concentrações de SVA, indicando a potencial imobilização de metais pelos sulfetos metálicos pouco solúveis e, conseqüentemente, a bioindisponibilidade dos metais. Apenas o ponto TAB apresentou valor positivo para este somatório. Para estes sedimentos há toxicidade potencial devido a estes elementos (mas, dentro do contexto antes discutido).

TABELA 6.5 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) metais extraídos simultaneamente (MES), para os sedimentos da Represa Ibirité e tributários.

Ponto	MES ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
TAB	<0,05	4,99	4,59	<10	7,92
P1C	<0,05	4,85	4,73	<10	20,46
P02	<0,05	108,48	<5	47,83	54,98
P03	<0,05	59,70	8,22	29,61	25,16
P04	<0,05	56,10	7,89	26,11	35,82
P1D	<0,05	0,82	<5	<10	<1

### 6.1.7 - Metais, semi-metais e não-metais nos sedimentos

Os valores das concentrações de metais, semi-metais e não-metais potencialmente biodisponíveis nos sedimentos da Represa Ibirité e cursos de água estão apresentados na FIGURA 6.13. A tabela com resultados bem como os valores

de VGQS empíricos (BURTON, 2002), *TEL* (*Threshold Effect Level*) e *PEL* (*Probable Effect Level*) obtidos está apresentada no APÊNDICE XV.

As concentrações de Fe, Mn e Al obtidas nas amostras de sedimento apresentaram valores bastante elevados, pois são elementos naturalmente abundantes na crosta terrestre. O ponto TAB apresentou maior concentração de ferro (190.169,66 mg kg<sup>-1</sup> ou aproximadamente 20%), isso porque este se localiza em uma área onde os solos contêm grandes quantidades de minério de ferro (o chamado Quadrilátero Ferrífero do Estado de Minas Gerais).

O Se e o Cd apresentaram valores abaixo do limite de quantificação para todos os pontos estudados. O Cr foi encontrado apenas no ponto TAB e apresentou um valor de concentração de 6,99 mg kg<sup>-1</sup>. O As foi detectado apenas nos pontos da Represa Ibitaré e sua concentração variou entre 1,5 e 2,4 mg kg<sup>-1</sup>. As concentrações de Co variaram entre 4 e 15 mg kg<sup>-1</sup> sendo que os valores mais elevados foram determinados nos sedimentos da represa e o menor valor foi encontrado no ponto TAB (Córrego Taboões).

Pode-se destacar que a influência da granulometria na associação de metais é evidenciada pelas altas concentrações desses elementos nos pontos dentro da represa, que apresentam predomínio de frações mais finas como argila e silte. Coerentemente, o ponto P1D, composto predominantemente por areia, apresentou os mais baixos valores de concentração de metais.

As concentrações de Al, As, Co, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras do reservatório apresentaram concentrações superiores às encontradas no ponto TAB, utilizado neste trabalho como sítio de referência. Fato que pode ser explicado pelas descargas de efluentes urbanos e industriais na Represa Ibitaré, que funcionam como fontes pontuais e difusas desses contaminantes.

Os resultados obtidos permitiram a comparação com valores-guias de qualidade de sedimentos *TEL* (*Threshold Effect Level*) e *PEL* (*Probable Effect Level*) (BURTON, 2002) e estão descritos no APÊNDICE XV. Tais resultados são relativos à extração da fração de metais potencialmente biodisponíveis dos sedimentos, considerada a fração da concentração total de um contaminante, como metais, em um ambiente aquático que está potencialmente disponível para ação biológica, como por exemplo, a incorporação por um organismo aquático.

Os valores de *TEL* são valores limiares de toxicidade, ou seja, valores de concentração química de contaminantes nos sedimentos para os quais a toxicidade é, em termos estatísticos, muito pouco provável, enquanto que os valores de *PEL* referem-se aos níveis prováveis de toxicidade à fauna bentônica. Diferente do VGUTAI e do VGQS do SVA (VGQS do Equilíbrio da Partição), os VGQS acima citados são empíricos, ou de causa-efeitos, definidos com base em um grande banco de dados de concentração química de contaminantes e testes de toxicidade nos sedimentos, dados *in situ*, de laboratório e de sedimentos naturais e fortificados (MACDONALD *et al.*, 2000; BUCHMAN, 1999).

Como mostrado na FIGURA 6.13 os elementos Zn, Cd e Cr não apresentaram nenhuma violação dos VGQS aplicados, para nenhum dos pontos estudados. Os valores de Cu presentes nos sedimentos da Represa Ibirité foram significativamente elevados (entre 116 e 171 mg kg<sup>-1</sup>) e violaram o nível limiar de efeito (*TEL*), ficando próximas dos valores de *PEL* para este metal (197 mg kg<sup>-1</sup>). As altas concentrações deste elemento estão relacionadas com o histórico de aplicação de sulfato de cobre na represa, usado no controle de floração de cianobactérias.

O Pb apresentou valores acima de *TEL* para os pontos amostrados dentro da represa (P2 e P3). Para estes elementos algumas possíveis fontes de contaminação podem ser atribuídas. Em geral, os altos valores de Pb podem estar relacionados efluentes de fábrica de baterias automotivas e de reciclagem, de tinta à base de chumbo e até mesmo solo e poeira contaminados. A contaminação com Ni pode, dentre outras fontes, estar associada à produção de aço inoxidável e outras ligas, baterias de níquel-cádmio, equipamento elétrico, ferramentas, máquinas, etc (MOZETO, 2010b).

Valores acima de *TEL* podem indicar a toxicidade desses metais aos organismos bentônicos, mas os VGQS servem apenas como ferramentas para direcionar os estudos, e não podem ser utilizados como um critério definitivo na avaliação da qualidade dos sedimentos (SILVÉRIO, 2003). Entretanto, para o ponto P2 e P3 do reservatório é possível notar que os resultados da aplicação do VGQS obtidos neste trabalho são bastante semelhantes aos dados de avaliação e identificação de toxicidade realizada por RIETZLER (2008), na Represa Ibirité, onde, presença da amônia e de metais são os causadores da toxicidade das amostras de sedimento.

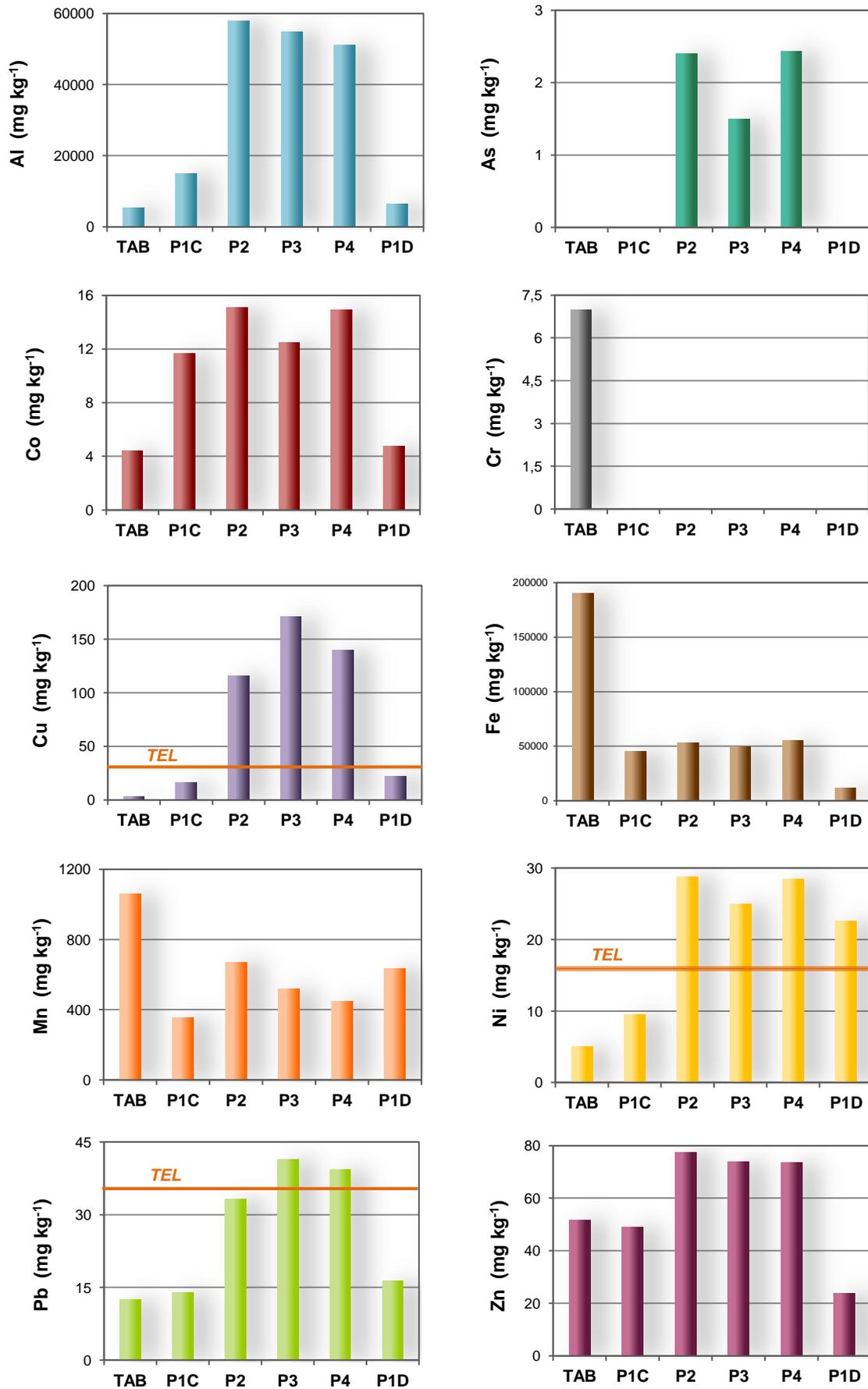


FIGURA 6.13 - Concentração (mg kg<sup>-1</sup>) de metais e semi-metais nas amostras de sedimento da Represa Ibitaré e tributários e comparação com os VGQS.

### 6.1.8 - Compostos orgânicos nos sedimentos

Os valores de concentração de alcanos nas amostras de sedimento superficiais da represa e tributários estão apresentados na FIGURA 6.14.

Os resultados obtidos apresentam relativamente altas concentrações do alcano  $n\text{-C}_{17}$ , para as amostras de sedimentos da represa, confirmando a grande contribuição das algas neste ambiente. Esse perfil é semelhante aquele apresentado na Fase I do projeto, bem como no estudo de confirmação de compostos orgânicos realizado em dissertação de mestrado por YAMADA (2006).

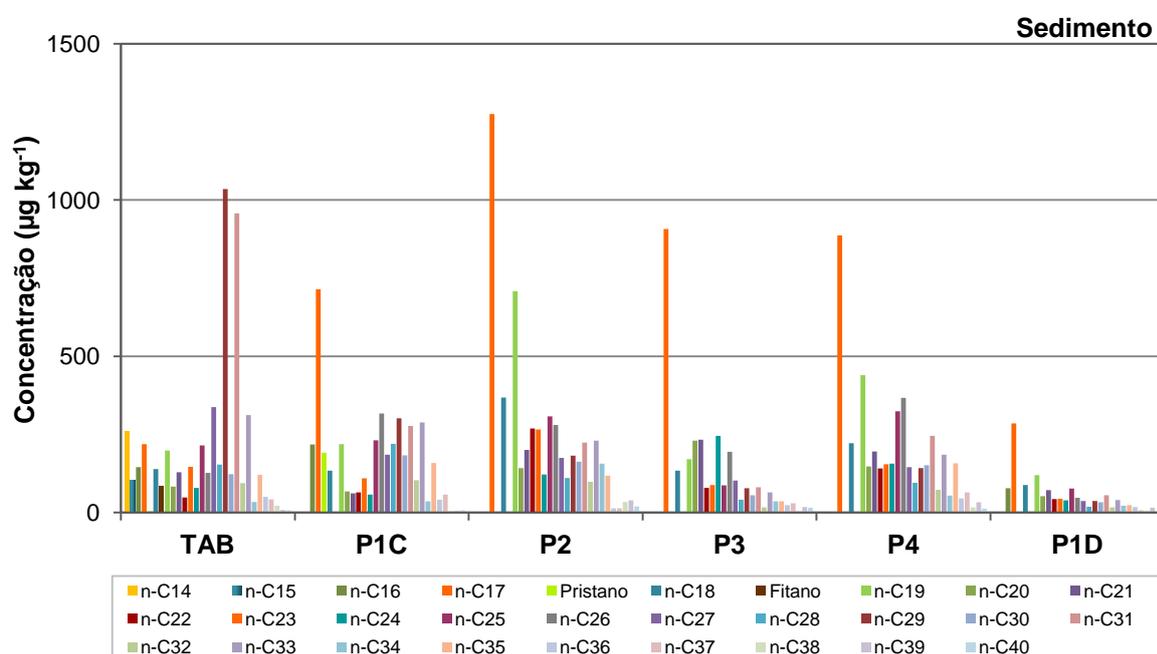


FIGURA 6.14 - Concentração (em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de sedimento seco) de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água.

Como pode ser observado na FIGURA 6.14, além dos altos valores de  $n\text{-C}_{17}$ , nota-se altas concentrações dos alcanos de alta massa molar (AMM),  $n\text{-C}_{29}$ ,  $n\text{-C}_{31}$  e  $n\text{-C}_{33}$ , principalmente, para amostra de sedimento do ponto usado como referência (TAB). Este fato pode ser explicado pela presença de compostos de origem terrestre associados, principalmente, às plantas vasculares, cujas ceras cuticulares são caracterizadas por  $n$ -alcanos de massa molar alta, onde predomina compostos de cadeias ímpares entre  $n\text{-C}_{23}$ ,  $n\text{-C}_{33}$  (COLOMBO *et al.*, 1989; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Segundo SILLIMAN e SCHELSKE (2003), pode-se determinar a origem aquática ou terrestre dos  $n$ -alcanos estudados, aplicando-se uma razão entre os

hidrocarbonetos de cadeia longa (CL) e os de cadeia curta (CC) como mostrado abaixo:

$$\frac{CL}{CC} = \frac{(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})}{(nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})}$$

Como apresentado na TABELA 6.6 os valores obtidos para esta razão nas amostras coletadas na Represa Ibirité e Ribeirão Ibirité são bem menores que 1, indicando que as algas são importantes fontes de matéria orgânica sedimentar. Já o ponto TAB apresentou alto valor para esta razão, indicando que as plantas vasculares de origem terrestre são a principal contribuição de hidrocarbonetos neste ambiente aquático.

TABELA 6.6 - Razão entre os hidrocarbonetos de cadeia longa e os de cadeia curta para as amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários.

Razão	TAB	P1C	P2	P3	P4	P1D
HL/HC	4,48	0,29	0,40	0,82	0,32	0,24

Os valores de concentração total de alcanos variaram entre 2.965,39 e 5.511,76  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para as amostras de sedimento da Represa Ibirité (FIGURA 6.15). Esses valores são muito parecidos com os encontrados, anteriormente por YAMADA (2006) e MOZETO *et al.* (2010a). O ponto P1D apresentou o menor valor de concentração de alcanos totais (1.272  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), fato que evidencia a eficiência da represa na retenção desses compostos, retenção esta, causada a sedimentação de partículas finas.

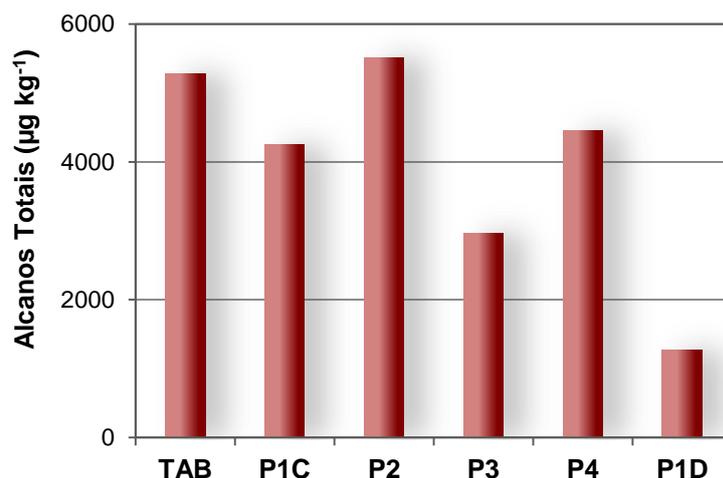


FIGURA 6.15 - Concentração de alcanos totais ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  de sedimento seco) nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água.

Pode-se observar que as concentrações totais de alcanos obtidas são diferentes daquelas encontradas nas amostras utilizadas nos ensaios em microcosmos (ver item 6.2.6). Tal fato pode ser explicado pela diferença de metodologia de análise entre as duas campanhas. Nesta etapa de confirmação de diagnóstico, realizada em 2007, as determinações analíticas foram feitas em *GC/MS* (segundo descrito no APÊNDICE IV), enquanto que para os ensaios em microcosmos foi utilizado o *GC/FID* como descrito no item 5.3.2.8.3.

As origens de hidrocarbonetos em sedimentos podem ser identificadas e diferenciadas utilizando os chamados índices de distribuição, que são razões entre concentrações de hidrocarbonetos (MOSTAFA *et al.*, 2003), baseadas em relações desses compostos nas fontes e/ou a maior estabilidade de determinado composto no ambiente (ALMEIDA, 2003).

Como anteriormente relatado, os hidrocarbonetos de origem biogênica possuem uma forte predominância de compostos com número ímpar de carbonos, resultando em um alto valor de Índice Preferencial de Carbono (*'Carbon Preferencial Index' – CPI*), muito utilizado na identificação de contaminação por combustíveis fósseis por diversos autores. Este índice é definido por COLOMBO *et al.*, (1989) como sendo a relação  $2(C_{27}+C_{29}) / (C_{26}+2C_{28}+C_{30})$ . Deve-se registrar que o perfil dos *n*-alcanos derivados de fontes petrogênicas mostra uma distribuição homogênea, contendo *n*-alcanos na faixa de 1 a 35 átomos de carbono, sem predomínio na distribuição ímpar-par (ALMEIDA, 2003).

Assim, com o intuito de elucidar a origem dos hidrocarbonetos presentes nas amostras de sedimento da represa e tributários, foram calculados os valores *CPI*, como mostrado na TABELA 6.7. Segundo vários autores (COLOMBO *et al.*, 1989; VOLKMAN *et al.*, 1992), hidrocarbonetos derivados de petróleo apresentam valores de *CPI* próximos de 1, enquanto sedimentos não contaminados apresentam valores geralmente entre 3 e 6.

TABELA 6.7 - Valores de *CPI* para as amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários.

Razão	TAB	P1C	P2	P3	P4	P1D
<i>CPI</i>	4,93	1,07	0,81	1,04	1,25	1,09

É possível notar que todos os sedimentos desses pontos possuem valores de *CPI* similares e próximos da unidade, sugerindo a presença de hidrocarbonetos de origem petrogênica nessas amostras, advindos provavelmente do distrito industrial como mostrado por YAMADA (2006). A única exceção foi o ponto TAB, que devido o predomínio de hidrocarbonetos ímpares de cadeias longas derivados de plantas vasculares, apresenta um alto valor de *CPI*, característico de ambientes livres de contaminação petrogênica.

Além dos hidrocarbonetos alifáticos, foram também determinadas as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) para as amostras de sedimento em estudo (FIGURA 6.16). A tabela com resultados obtidos bem como os valores de VGQS empíricos, *TEL* (*Threshold Effect Level*) e *PEL* (*Probable Effect Level*) está apresentada no APENDICE XVI.

Os compostos acenaftileno e acenafteno estavam abaixo do LQ em todos os pontos coletados neste estudo. O ponto TAB apresentou um perfil diferente dos demais pontos amostrais, sendo que a maioria dos compostos esteve abaixo do limite de detecção. Os analitos benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno apresentaram os mais altos valores de concentração para os pontos coletados na represa. As concentrações mais elevadas de HPA foram obtidos no ponto P2, cujos valores de concentração de benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno foram de 23,29 e 22,85  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente.

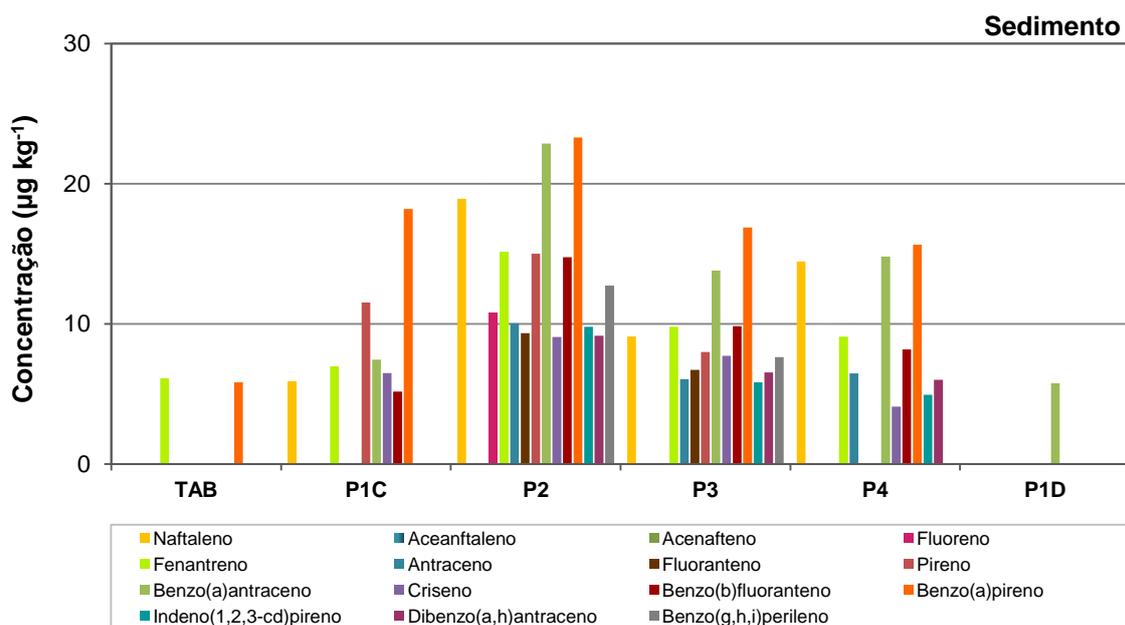


FIGURA 6.16 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  de sedimento seco) de HPA nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários.

A concentração HPA totais, ou seja, somatório das concentrações dos hidrocarbonetos analisados, nas amostras de sedimento da represa variou entre 83 a  $180 \mu\text{g kg}^{-1}$  e para o ponto P1C o valor foi de  $61,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  (FIGURA 6.17). A tendência de acúmulo de HPA em sedimentos de granulometria mais fina foi reportada em vários estudos (BAUMARD *et al.*, 1999; BEHLAHCEN *et al.*, 1997) e pôde também ser observada neste trabalho através das elevadas concentrações de HPA totais ( $180,87 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) no ponto P2 próximo da barragem da represa, local onde há sedimentação preferencial de finos.

Apesar disso, as concentrações de HPA encontradas nos sedimentos da represa são bem menores do que as encontradas nos reservatórios do Sistema Tietê (ALMEIDA, 2003; MOZETO *et al.*, 2006), que apresentou valor de concentração de  $7.815 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o reservatório Billings, considerado o reservatório mais impactado devido as mais variadas atividades antrópicas. De modo geral, as concentrações HPA totais nos sedimentos obtidas neste estudo são bastante inferiores aquelas determinadas em ambientes considerados de moderado a altamente contaminados, em diversas partes do mundo como, por exemplo, no Rio de La Plata, Argentina, que apresentou valores de HPA totais de até  $1.300 \mu\text{g kg}^{-1}$  (COLOMBO *et al.* (2005), o Porto Vitoria/China entre  $1.200$  e  $14.000 \mu\text{g kg}^{-1}$  (HONG

*et al.*, 1995) e Baía de Guanabara entre 91 e 9.727  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de HPA totais nos sedimentos (MENICONI *et al.*, 2002).

Os pontos TAB e P1D apresentaram valores bastante baixos de concentração de HPA totais, pois a maioria dos hidrocarbonetos estudados apresentou valores abaixo dos limites de quantificação do método. O ponto TAB apresentou valor de 12  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e segundo BAUMARD (1999), concentrações menores que 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  são típicas de locais distantes de atividades antrópicas extensivas. A acentuada diminuição da concentração de HPA totais no ponto P1D é mais uma demonstração do forte potencial de reação/retenção da represa que age como barreira para esses compostos.

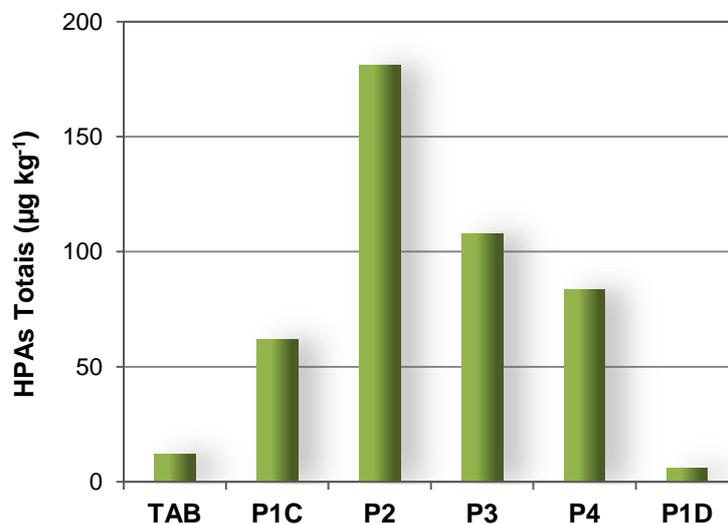


FIGURA 6.17 - Concentração (em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de sedimento seco) de HPA totais nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água.

Outro índice de distribuição ou razão diagnóstica bastante utilizado na determinação de fontes de hidrocarbonetos é a razão entre HPA de baixa massa molar (com  $\text{MM} < 202$ ) e alta massa molar (com  $\text{MM} \geq 202$ ) (MOSTAFA *et al.*, 2003). A utilização deste índice fundamenta-se no fato de que a contaminação petrogênica é caracterizada pela predominância de compostos de BMM, enquanto que HPA de massas mais altas predominam na contaminação pirogênica (SOCLO *et al.*, 2000).

Como mostrado na FIGURA 6.18 as amostras da Represa Ibirité e ponto P1C têm uma distribuição semelhante, com o predomínio dos compostos de AMM (do fluoranteno ao dibenzo(a,h)antraceno) confirmando a existência de importantes fontes pirogênicas de hidrocarbonetos.

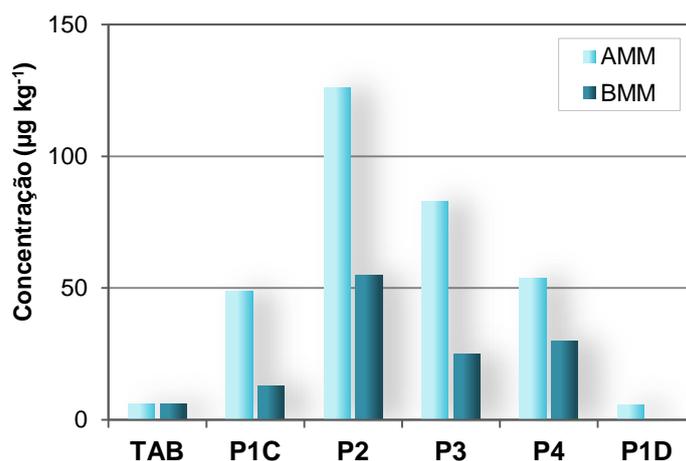


FIGURA 6.18 - Concentração (em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de sedimento seco) de HPA de AMM e BMM nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e tributários.

Deve-se ressaltar que nesta campanha muitos compostos estiveram abaixo do limite de quantificação para os pontos P1D e TAB, não permitindo o cálculo dos índices diagnósticos discutidos neste trabalho. No ponto TAB foram quantificados apenas dois compostos (fenantreno e benzo(a)pireno). Já o ponto P1D apresentou apenas um composto quantificado (benzo(a)antraceno).

As razões entre os isômeros fenantreno/antraceno (Fen/Ant), fluoranteno/pireno (Flu/Pir) também têm sido utilizadas por vários autores na identificação de fonte de hidrocarbonetos (COLOMBO *et al.*, 1989; BUDZINSKI *et al.*, 1997; SOCLO, *et al.*, 2000; MOSTAFA *et al.*, 2003 BAUMARD *et al.*, 1999; MOZETO *et al.*, 2010a). Em geral, o petróleo contém mais fenantreno do que o antraceno, já que o fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável (ZHENG e VISTA, 2002). Conseqüentemente a razão Fen/Ant é comumente alta (Fen/Ant >10) em sedimentos com contaminação petrogênica e baixa (Fen/Ant <10) para fontes pirogênicas (BUDZINSKI *et al.*, 1997; YANG, 2000).

As mesmas considerações podem ser feitas para a razão Flu/Pir. O fluoranteno é termodinamicamente mais estável que o pireno e quando predomina em uma amostra indica origem pirogênica, enquanto o contrário sugere HPA derivados do petróleo (BUDZINSKI *et al.*, 1997). Quando a razão Flu/Pir é maior que 1 indica origem pirogênica (NOTAR *et al.*, 2001).

Na TABELA 6.8 são apresentados os valores das razões Fen/Ant e Flu/Pir para as amostras de sedimentos em estudo, no entanto, muitos valores não puderam ser calculados pois os valores de concentração desses compostos

estavam abaixo do limite de quantificação do método. Os resultados sugerem que para os pontos P2 e P3 da Represa Ibirité existe uma mistura hidrocarbonetos de origem petrogênicas aliada a uma forte influência de fontes pirogênicas.

TABELA 6.8 - Índices de distribuição aplicados para determinação de fontes de HPA nas amostras de sedimento da Represa Ibirité e cursos de água.

Razão	TAB	P1C	P2	P3	P4	P1D
<i>Fen/Antr</i>	nc	nc	1,51	1,62	1,40	nc
<i>Flu/ Pir</i>	nc	nc	0,62	0,84	nc	nc

nc: valor não calculado

Alguns autores consideram o benzo(a)pireno (BaP) um marcador em potencial no estudo de HPA (KOWALEWSKA e KONAT, 1997 *apud* MAGI *et al.*, 2002; QIAO *et al.*, 2006; MOZETO *et al.*, 2010a) que pode ser usado como indicador de HPA derivados de fontes de combustão, uma vez que geralmente é formado durante os processos de pirólise e sua concentração no petróleo é usualmente desprezível. Como mostrado na FIGURA 6.19, a regressão linear apresenta coeficiente de correlação positiva entre o BaP e HPA totais ( $r=0,890$ ) nos sedimentos estudados indicando, mais uma vez, um significativo aporte de hidrocarbonetos de origem pirogênica.

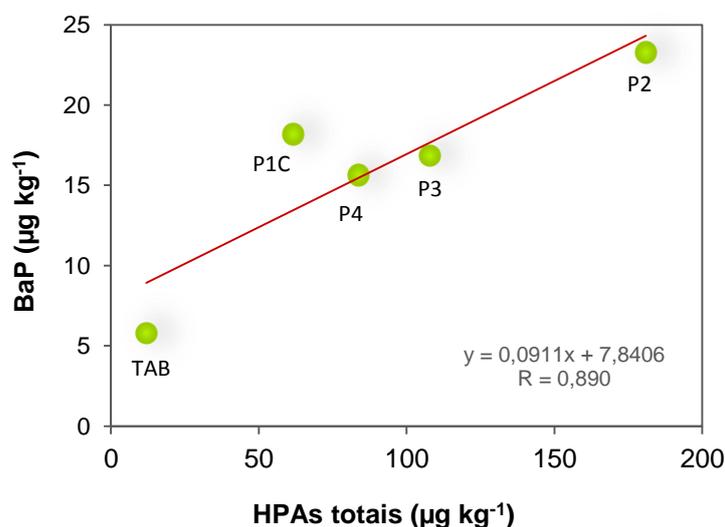


FIGURA 6.19 - Correlação entre BaP e HPA totais nas amostras de sedimentos coletados na Represa Ibirité e tributários.

Além da determinação da origem de hidrocarbonetos os valores de concentração de HPA foram comparados com Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (*TEL* e *PEL*) para compostos orgânicos (CCME, 2003). Os resultados

estão apresentados no APÊNDICE XVI. Pode-se notar que nenhum dos pontos estudados nesta campanha violou os valores de *TEL* para nenhum dos compostos analisados, indicando que os HPA não apresentam potencial tóxico aos organismos bentônicos presentes nesses sedimentos.

## **6.2 - Ensaios em microcosmos: Adição de nitrato de cálcio**

### **6.2.1 - Ensaios preliminares em microcosmos**

Foram realizados ensaios preliminares em microcosmos com objetivo de determinar as condições ideais de montagem, tempo de duração dos experimentos e, além disso, avaliar a eficiência da aplicação de diferentes concentrações de nitrato de cálcio na retenção dos íons ortofosfato.

Inicialmente, foram testadas três quantidades de nitrato de cálcio (15, 45 e 100 gN m<sup>-2</sup>) aplicadas diretamente nos sedimentos. Esses experimentos tiveram duração de 50 dias de incubação. Nesses ensaios foi possível observar uma oxidação gradativa nas camadas superficiais dos sedimentos até 30 dias, a partir daí, as camadas oxidadas se mantiveram constantes. Para os microcosmos-tratamento a oxidação foi de apenas cerca de 1 cm para a aplicação de 15 gN m<sup>-2</sup>, 2 cm para 45 gN m<sup>-2</sup> e 3,5 cm para 100 gN m<sup>-2</sup>. A redução de ortofosfato na coluna de água desses microcosmos foi inferior a 50%, indicando que as quantidades testadas não eram suficientes para causar uma oxidação nos sedimentos capaz de reter, em uma significativa extensão, os íons ortofosfato.

A partir desses resultados foram montados novos ensaios com aplicação de 141 gN m<sup>-2</sup> de solução de nitrato de cálcio, quantidade baseada no trabalho de RIPL (1976). Esses experimentos indicaram que a oxidação dos cerca de 5 cm dos sedimentos utilizados nos ensaios em microcosmos ocorreu após 125 dias de incubação.

Os resultados obtidos nos ensaios preliminares foram usados para montagem dos ensaios definitivos com aplicação de 141 gN m<sup>-2</sup> de solução Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, com duração prevista de 145 dias de incubação e aberturas microcosmos nos tempos: t=0, 5, 25, 85 e 145 dias. Assim, os resultados apresentados a seguir são referentes às análises químicas e ecotoxicológicas realizadas nestes experimentos.

## 6.2.2 - Variáveis físico-químicas

Na FIGURA 6.20 estão apresentadas as fotos as partes inferiores dos microcosmos-controle e tratamento em cada um dos períodos de incubação estudados. É possível observar que para os microcosmos que receberam injeção de solução de nitrato de cálcio houve aumento gradual na coloração amarelada-alaranjada dos sedimentos, resultado da oxidação dos sedimentos e indicativo da presença de oxi-hidróxidos de Fe(III). Além disso, pode ser observado, durante o período de incubação, a formação e desprendimento de N na forma gasosa ( $N_2$  e  $N_2O$ ), evidenciando a ação das bactérias desnitrificantes.

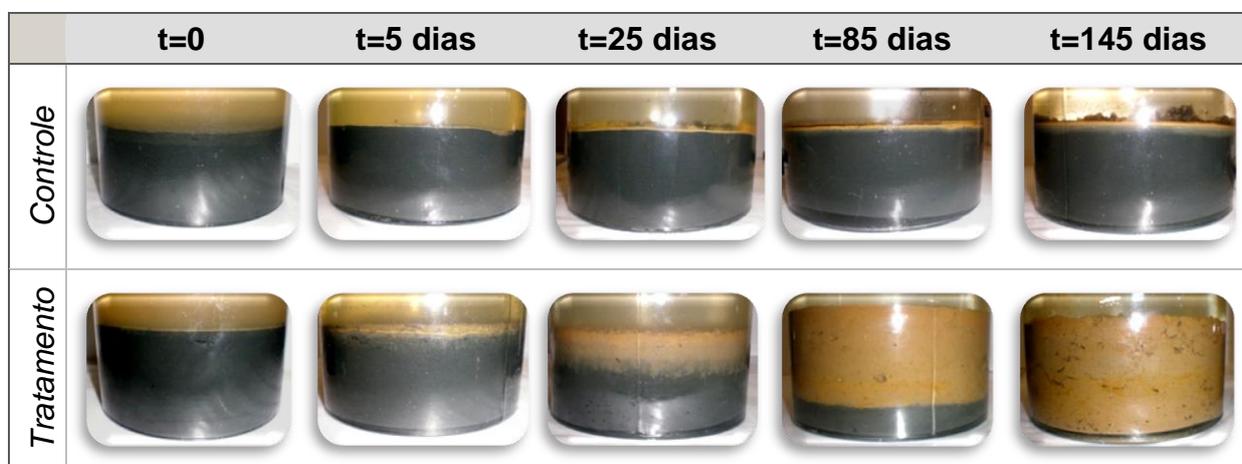


FIGURA 6.20 - Evolução das características dos microcosmos-controle e tratados com nitrato de cálcio durante o período de incubação de 145 dias.

Apesar de todos os esforços realizados para evitar a oxidação do material, como o uso de atmosfera de nitrogênio durante a montagem e desmontagem dos microcosmos, após os 85 dias de incubação foi possível notar a formação de uma fina (de menos de 5 mm) camada oxidada nos sedimentos dos microcosmos-controle, devido à difusão de oxigênio nos sistemas montados.

Com relação aos valores de potencial redox pode-se notar que ao longo dos 145 dias de incubação não houve alteração significativa ( $p < 0,05$ ) entre valores de potencial redox das amostras de coluna de água para os microcosmos-controle (variando entre 101 e 192 mV) e microcosmos-tratamento (90 e 178 mV) (FIGURA 6.21).

Os valores de potencial redox obtidos para o controle durante os ensaios mantiveram-se entre -90 e -53 mV para água intersticial e entre -196 e -160

mV para os sedimentos. Os valores negativos obtidos nos microcosmos-controle durante todo o experimento evidenciam que as condições anóxicas do ambiente em estudo foram mantidas. Quando se compara os valores iniciais e finais de potencial redox das amostras controle pode-se notar que houve uma pequena variação entre os valores obtidos, porém não foi estatisticamente significativa.

Para os microcosmos-tratamento, a aplicação de nitrato de cálcio causou uma oxidação gradativa que alterou significativamente ( $p < 0,05$ ) ao longo do tempo os valores de  $E_H$  para as amostras de água intersticial e de sedimento. A partir de  $t=85$  dias o potencial redox passou a apresentar valores positivos, indicando o estabelecimento de condições oxidadas no sistema após 145 dias de experimento (FIGURA 6.21).

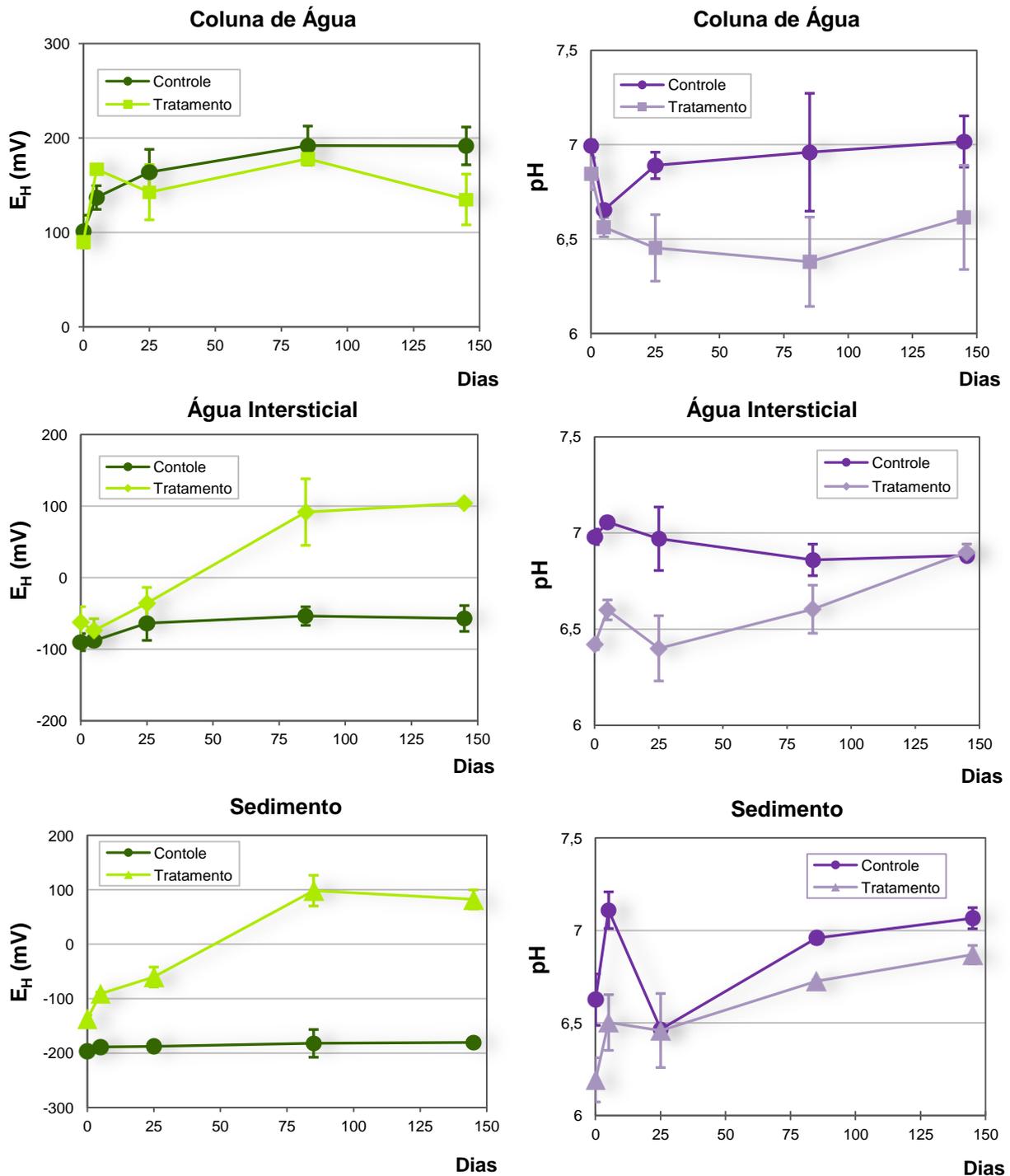
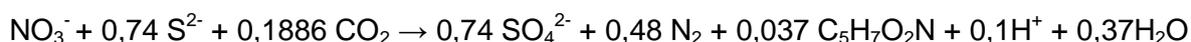


FIGURA 6.21 - Valores de potencial redox e pH determinados nas amostras de coluna de água, água intersticial e sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Na FIGURA 6.21 também estão apresentados os valores de pH medidos nas amostras de água e sedimento dos microcosmos estudados. Para as amostras de sedimento dos microcosmos-controle os valores de pH variaram entre 6,63 e 7,11, enquanto que para os microcosmos-tratamento esses valores foram ligeiramente inferiores, variando entre 6,19 e 6,87. As Análises estatísticas

mostraram que, em geral, os resultados obtidos nos microcosmos-controle foram significativamente inferiores ( $p < 0,05$ ) daqueles obtidos nos microcosmos-tratamento.

Assim como para as amostras de sedimento, foi possível notar que as amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos tratados com nitrato apresentaram valores de pH significativamente inferiores ( $p < 0,05$ ) aos obtidos no controle. Este fato pode estar relacionado com a utilização dos sulfetos presente nos sedimentos como doador de elétrons (como descrito em detalhes no item 6.2.3) no processo de desnitrificação autotrófica. Neste processo as bactérias oxidam o sulfeto a sulfato e reduzem o nitrato a nitrogênio gasoso e, utilizam os íons bicarbonato e carbonato como fontes de carbono ao invés do carbono orgânico (DRISCOLL e BISOGNI, 1978). Durante a desnitrificação autotrófica há uma produção de íons  $H^+$  e consumo da alcalinidade das águas, levando a uma diminuição do pH do meio (LIU e KOENIG, 2002). Considerando  $N_2(g)$  como produto dominante, a reação da desnitrificação autotrófica pode ser expressa por (Komor and Fox, 2002):



Na TABELA 6.9 estão apresentados esses resultados das determinações de alcalinidade. Foram realizadas medidas de alcalinidade nas amostras de coluna de água em  $t=0$  e em  $t=145$  dias, tanto nos microcosmos-controle quanto tratamento. Devido ao volume insuficiente de água intersticial extraída dos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento, não foi possível realizar determinar a alcalinidade nesta matriz.

TABELA 6.9 - Alcalinidade ( $mg CaCO_3 L^{-1}$ ) determinada nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	Alcalinidade ( $mg CaCO_3 L^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	59	2,0	50	1,7
145	53	7,8	18	2,8

Os dados obtidos confirmam a ocorrência da desnitrificação autotrófica, uma vez que houve uma diminuição expressiva na alcalinidade das amostras de

coluna de água dos microcosmos-tratamento, após 145 dias de incubação, evidenciando o consumo de carbonato pelas bactérias desnitrificantes.

Outra variável determinada neste experimento foi a turbidez das amostras de coluna de água (FIGURA 6.22). Mesmo tomando todas as precauções para evitar a re-suspensão de partículas de sedimento durante a montagem dos experimentos, em t=0 (no ato da montagem dos microcosmos) foram obtidos os mais altos valores de turbidez (40 e 43 NTU para controle e tratamento, respectivamente).

Ao longo do período de incubação os valores de turbidez diminuíram drasticamente, devida a sedimentação das partículas em suspensão. No entanto, a turbidez dos microcosmos tratados com nitrato sempre foi superior ao controle, muito provavelmente devido à formação de bolhas de gases durante a ação do intenso processo de desnitrificação.

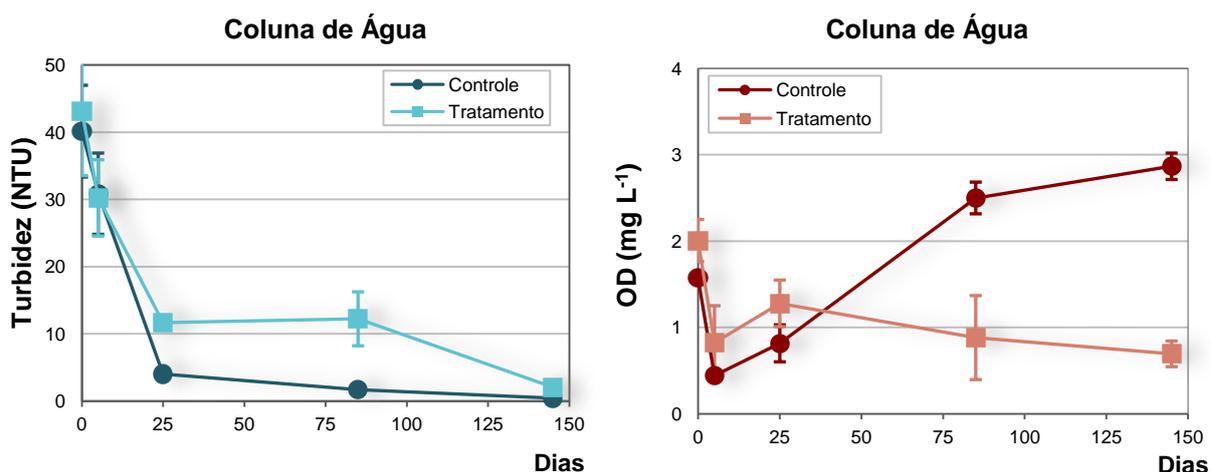


FIGURA 6.22 - Valores de turbidez e oxigênio dissolvido determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Como mostrado na FIGURA 6.22, as concentrações de oxigênio dissolvido nas amostras da coluna de água em t=0 foram de 1,57 e 2,01 mg L<sup>-1</sup> para os microcosmos-controle e tratamento, respectivamente. Esses valores variaram substancialmente durante os 145 dias de incubação, mas mantiveram-se próximos até t=25 dias. A partir daí, houve um aumento na concentração de OD para os microcosmos-controle, apresentando o valor de 2,8 mg L<sup>-1</sup> em 145 dias.

Também foi determinada a dureza nas amostras de coluna de água e água intersticial dos sedimentos (FIGURA 6.23). Nas amostras de água dos

microcosmos-controle a dureza aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) após 145 dias de incubação. Os valores variaram entre 59,3 e 87,3 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  para as amostras de coluna de água entre 53,3 e 87,3 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  para água intersticial.

Com a aplicação de nitrato de cálcio os valores de dureza nas amostras de água intersticial dos microcosmos aumentaram consideravelmente nos primeiros dias de experimento (exclusivamente, em função da adição de solução de nitrato de cálcio), apresentando o valor de 9.650 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  em  $t=0$ . Com o tempo esses valores diminuíram significativamente ( $p < 0,05$ ), mas ainda continuaram elevados até 145 dias, quando foi obtido o valor de 236 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ .

A diminuição da dureza foi causada, provavelmente, pela reação entre os íons cálcio e o sulfato, presente em altas concentrações nas águas devido a oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos (como mostrado no item 6.2.3). Esse resultado pode ser confirmado pelos dados de MEV, que evidenciaram a presença de sulfato de cálcio ou gesso ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), nas amostras de sedimento tratadas com nitrato.

Como consequência dos altos valores de dureza na água intersticial, a coluna de água apresentou um aumento, em relação ao controle, no último período de incubação (141 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ).

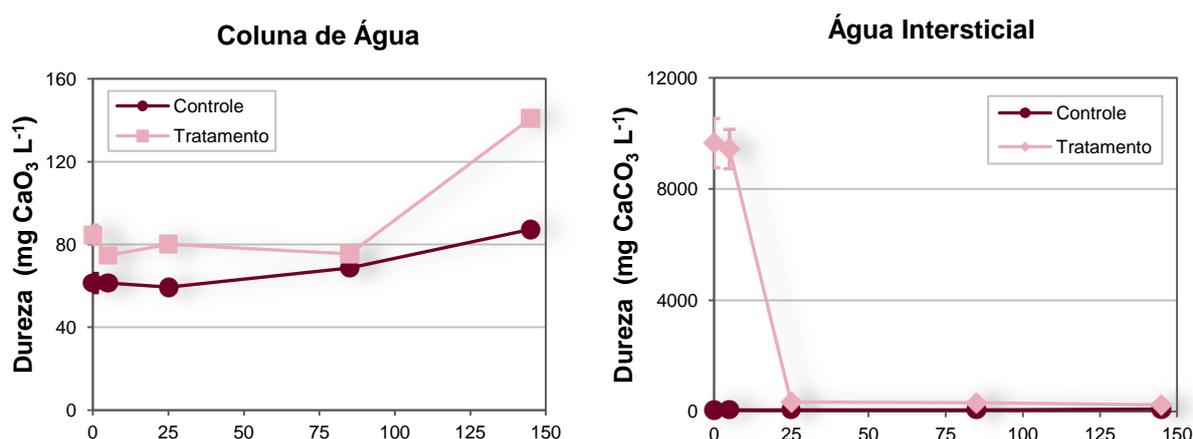


FIGURA 6.23 - Dureza (mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

### 6.2.3 - Determinação de nutrientes

Como apresentado na FIGURA 6.24 os valores das concentrações de nitrato nas águas intersticiais dos microcosmos-controle ficaram abaixo do limite de quantificação do método em todos os períodos estudados. O mesmo perfil foi observado para as amostras de coluna de água, no entanto, em t=85 dias foi detectado um valor de 1,5 mg L<sup>-1</sup> nos microcosmos-controle.

Com a aplicação de nitrato de cálcio as águas intersticiais dos sedimentos dos microcosmos apresentaram valores de concentração de nitrato extremamente altos em t=0 (2.298 mg L<sup>-1</sup>). Esses valores diminuíram significativamente (p<0,05) ao longo do experimento, evidenciando a consumo de nitrato pelas bactérias desnitrificantes. Após 145 dias de incubação a concentração de nitrato foi reduzida em aproximadamente 98,9%, em relação ao período inicial, apresentando uma concentração final de 26,02 mg L<sup>-1</sup>.

Parte do nitrato de cálcio aplicado nos sedimentos dos microcosmos-tratamento também foi liberado para a coluna de água, levando a um aumento progressivo e estatisticamente significativo (p<0,05) na concentração deste analito. Em t=85 dias foi determinada a concentração mais elevada de nitrato, próxima de 253 mg L<sup>-1</sup> na coluna de água. Após esse período houve uma redução de aproximadamente 87%, apresentando uma concentração final de 26 mg L<sup>-1</sup>.

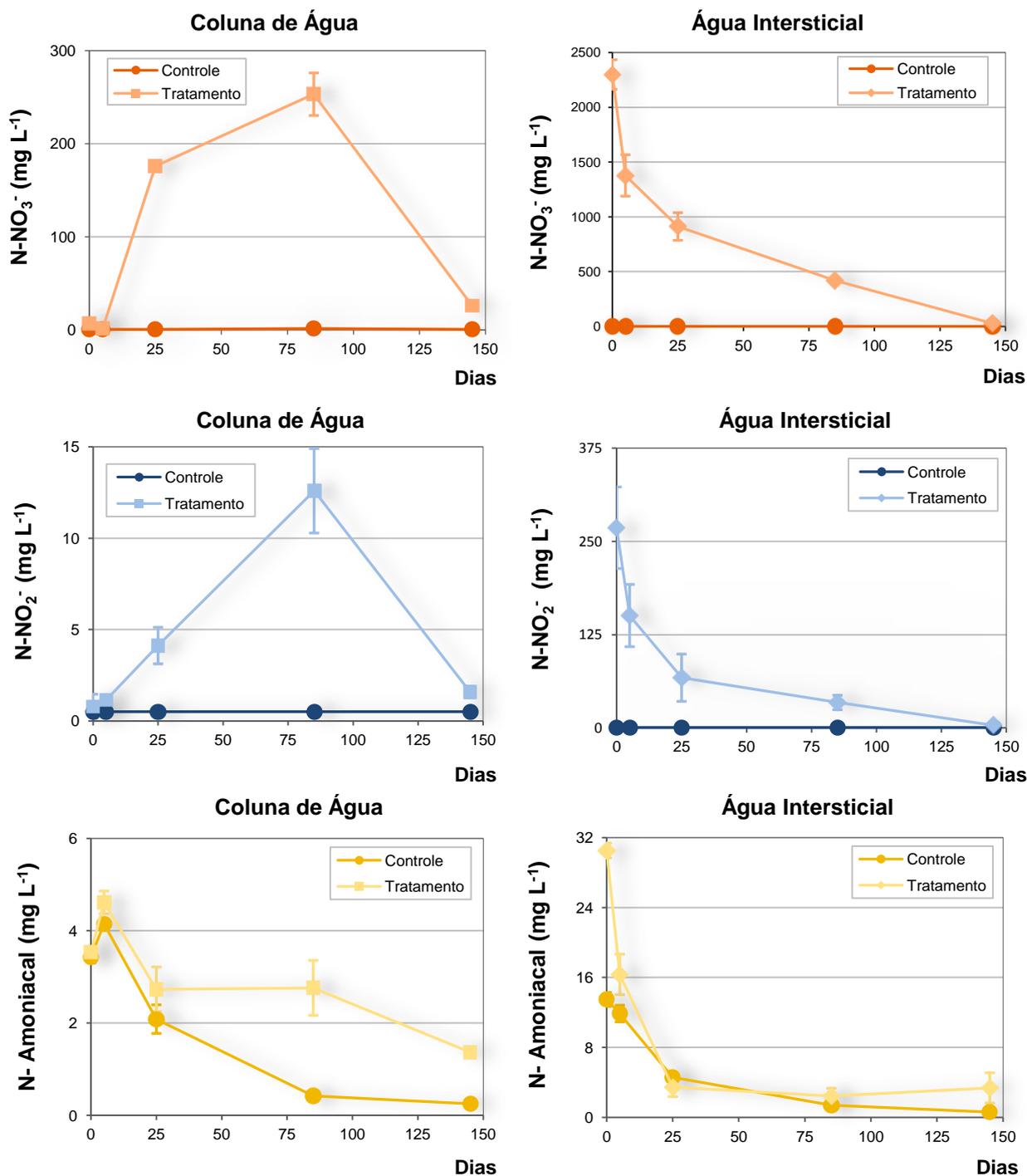


FIGURA 6.24 - Concentração (mg L<sup>-1</sup>) de nitrato, nitrito e amônio nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Neste ponto vale ressaltar que as concentrações residuais de nitrato na coluna de água e água intersticial podem ainda ser consideradas altas, mas baseado em todos os resultados obtidos neste estudo existem razões para se acreditar que, se o período de incubação desses ensaios fosse superior a 145 dias,

esta concentração, muito provavelmente, alcançaria valores próximos às dos microcosmos-controle.

Como o comportamento do nitrito foi bastante parecido com o do nitrato, então, a mesma discussão pode ser feita para amostras de água dos microcosmos-controle e tratamento. Todos os valores de concentração de nitrito foram inferiores ao LQ do método para as amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle (FIGURA 6.24).

O tratamento com nitrato aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) a concentração de nitrito nas águas intersticiais dos sedimentos. A água intersticial dos sedimentos tratados com nitrato de cálcio apresentou em  $t=0$  a mais elevada concentração de nitrito ( $268 \text{ mg L}^{-1}$ ). Esse valor diminuiu gradativamente ao longo do experimento e após 145 dias de tratamento a concentração obtida foi de  $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ , redução de 90,6%. Esse resultado indica a ocorrência da desnitrificação parcial, quando o nitrato é reduzido a nitrito, durante a primeira etapa da desnitrificação, após a qual o nitrito é transformado em nitrogênio gasoso (MADIGAN *et al.*, 2004).

Como conseqüência das altas concentrações de nitrito na águas intersticiais, a coluna de água dos microcosmos-tratamento apresentou uma concentração bastante elevada deste analito em  $t=85$  dias ( $12,6 \text{ mg L}^{-1}$ ). Mas em  $t=145$  dias houve uma diminuição de 99,8% dessa concentração, apresentando um valor final de  $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ .

Com relação à concentração de N-amoniaco nas amostras de água pode-se notar que, em geral, os valores deste analito foram superiores nos microcosmos tratados com nitrato de cálcio, fato este confirmado pelas análises estatísticas. Como apresentado na FIGURA 6.24 o valor de amônia logo em  $t=0$  foi de  $30,5 \text{ mg L}^{-1}$  para a água intersticial dos microcosmos-tratamento. Para a coluna de água os valores de concentração de amônia foram significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) do que nos microcosmos-controle a partir de  $t=25$  dias.

O aumento da concentração de N-amoniaco nas amostras de água é resultado da redução dissimilativa de nitrato a amônia (RDNA), ou seja, a produção de amônia a partir da redução de nitrato ou nitrito (BROCK *et al.*, 1997). Segundo MORAES (2009) os compostos reduzidos de enxofre também podem ser utilizados como doadores de elétrons por bactérias facultativas anaeróbicas. Assim, como mostrado no trabalho de BRUNET e GARCIA GIL (1996) a formação de amônia

pode estar relacionada com a presença de sulfetos e, portanto, em ambientes com altas concentrações deste analito observa-se a ocorrência de RDNA.

O aumento da concentração de amônia na água intersticial dos microcosmos-tratamento, em relação ao controle do mesmo período, foi de aproximadamente 17 mg L<sup>-1</sup> em t=0, valor bastante expressivo frente ao potencial tóxico desse analito para os organismos bentônicos.

Entretanto, considerando apenas o efeito da RDNA pode-se dizer que apenas uma pequena parcela do nitrato aplicado nos ensaios foi reduzida a amônia. Considerando as amostras de água intersticial dos sedimentos em t=0, quando o aumento na concentração de amônia foi mais significativo (p<0,05), pode-se notar que apenas 0,75% do nitrato presente neste período (2.298,7 mg L<sup>-1</sup>) foi convertido a amônia.

Ainda de acordo com a FIGURA 6.24 pode-se notar que as concentrações de N-amoniacal nas águas diminuíram significativamente (p<0,05) ao longo dos experimentos, e que, em t=145 dias, os valores desse analito ficou abaixo do LQ do método empregado, tanto para os microcosmos-controle quanto para os de tratamento. Para os microcosmos- controle, após 145 dias de incubação, houve uma redução quase total do N-amoniacal presente inicialmente nas amostras de coluna de água e água intersticial. Com o tratamento, essa diminuição foi de 61% para a coluna de água e de 89% para as águas intersticiais. Postula-se que este resultado pode estar relacionado com a perda de amônia por volatilização. ANTHONISEN *et al.* (1976) descreveram o equilíbrio do íon amônio e a amônia livre, através do qual, é possível determinar a concentração amônia livre para um dado valor de pH e temperatura:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{N} - \text{amoniacal}] \times 10^{\text{pH}}}{K_a + 10^{\text{pH}}}$$

onde:

[NH<sub>3</sub>]: concentração de amônia (mg L<sup>-1</sup>)

[N-amoniacal]: concentração de N-amoniacal (mg L<sup>-1</sup>)

Ka:  $e^{\frac{6.344}{273+T}}$

T: temperatura (°C)

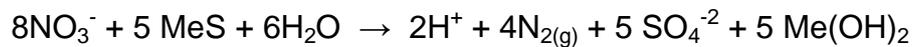
Os valores de concentração  $\text{NH}_3$  determinados para as amostras de coluna de água variaram entre 0,001 e 0,015  $\text{mg L}^{-1}$  para os microcosmos-controle e entre 0,002 e 0,011 para os microcosmos-tratamento. Portanto, em média, aproximadamente 0,36% (para microcosmos-controle) e 0,17% (para microcosmos-tratamento) do N-amoniaco obtido está na forma de  $\text{NH}_3$ . Os resultados das amostras de água intersticial foram bastante próximos daqueles obtidos nas amostras de coluna de água, sendo que a concentração de  $\text{NH}_3$  variou entre 0,002 e 0,058  $\text{mg L}^{-1}$ , para os microcosmos-controle e entre 0,004 e 0,035  $\text{mg L}^{-1}$  para os microcosmos-tratamento. Assim, tem-se que aproximadamente 0,39% (para microcosmos-controle) e 0,18% (para microcosmos-tratamento) do N-amoniaco presente nas amostras está na forma de  $\text{NH}_3$ .

Apesar das porcentagens de amônia livre obtidas serem baixas, tanto para o controle quanto para o tratamento, a limitação do estoque de N-amoniaco no sistema em microcosmos faz com que a perda deste analito seja bastante significativa durante os 145 dias de ensaio. Uma vez que a constante liberação de  $\text{NH}_3$  (g) do sistema leva ao deslocamento do equilíbrio ( $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$ ) no sentido de formação deste analito.

Como observado na FIGURA 6.25 as concentrações de sulfato dos microcosmos-controle permaneceram entre 29,9 e 56,1  $\text{mg L}^{-1}$  nas amostras de coluna de água e entre <8,9 e 28,5  $\text{mg L}^{-1}$  para água intersticial. Quando comparados os valores em  $t=0$  e  $t=145$  dias para essas amostras, é possível notar um aumento da concentração ao longo dos experimentos. Essa variação foi estatisticamente significativa ( $p<0,05$ ) evidenciando novamente uma leve oxidação na camada superficial dos sedimentos dos microcosmos estudados.

Para os microcosmos tratados com nitrato de cálcio as concentrações de sulfato nas águas intersticiais aumentaram consideravelmente ao longo do experimento, atingindo o valor de 4.643  $\text{mg L}^{-1}$  em  $t=145$  dias. Esta tendência é resultado da expressiva oxidação dos sulfetos metálicos (MeS) naturalmente presentes nos sedimentos em estudo (discutido em detalhes no item 6.2.7). Segundo ZHANG e LAMPE (1996), algumas bactérias podem realizar um processo de desnitrificação autrófica utilizando como doadores de elétron substratos reduzidos, como sulfetos, levando a formação de sulfato ao mesmo tempo em que

reduzem o nitrato a nitrogênio gasoso (MOON *et al.*, 2004), como mostrado pela reação abaixo (SHAO *et al.*, 2009):



O sulfato gerado nas águas intersticiais é difundido para a coluna de água que passa a apresentar o mesmo perfil de aumento de concentração ao longo do experimento apresentando o valor de 928 mg L<sup>-1</sup> no período de 145 dias (FIGURA 6.25).

Com relação aos sedimentos pode-se observar que não houve uma alteração estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre as porcentagens de S elementar nos microcosmos-controle, durante os 145 dias de incubação. Para esses microcosmos os valores variaram entre 1,26 e 1,42%. Entretanto, nas amostras tratadas com nitrato a quantidade de S diminuiu significativamente ( $p < 0,05$ ) nos dois últimos períodos de incubação, atingindo o valor de 0,53% em  $t=145$  dias, que representa uma redução de 37,9%, indicando a eficiência da oxidação do SVA presente nos sedimentos.

A FIGURA 6.26 apresenta os valores de COD analisados nas amostras de água. Os valores de COD nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle variaram entre 5,01 e 6,27 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que para os de tratamento essa variação foi de 4,58 a 6,23 mg L<sup>-1</sup>. As análises estatísticas mostraram que não houve variação significativa ( $p < 0,05$ ) entre os valores obtidos nos microcosmos-controle e tratamento, indicando as concentrações de COD na coluna de água não foram alteradas com o tratamento com nitrato.

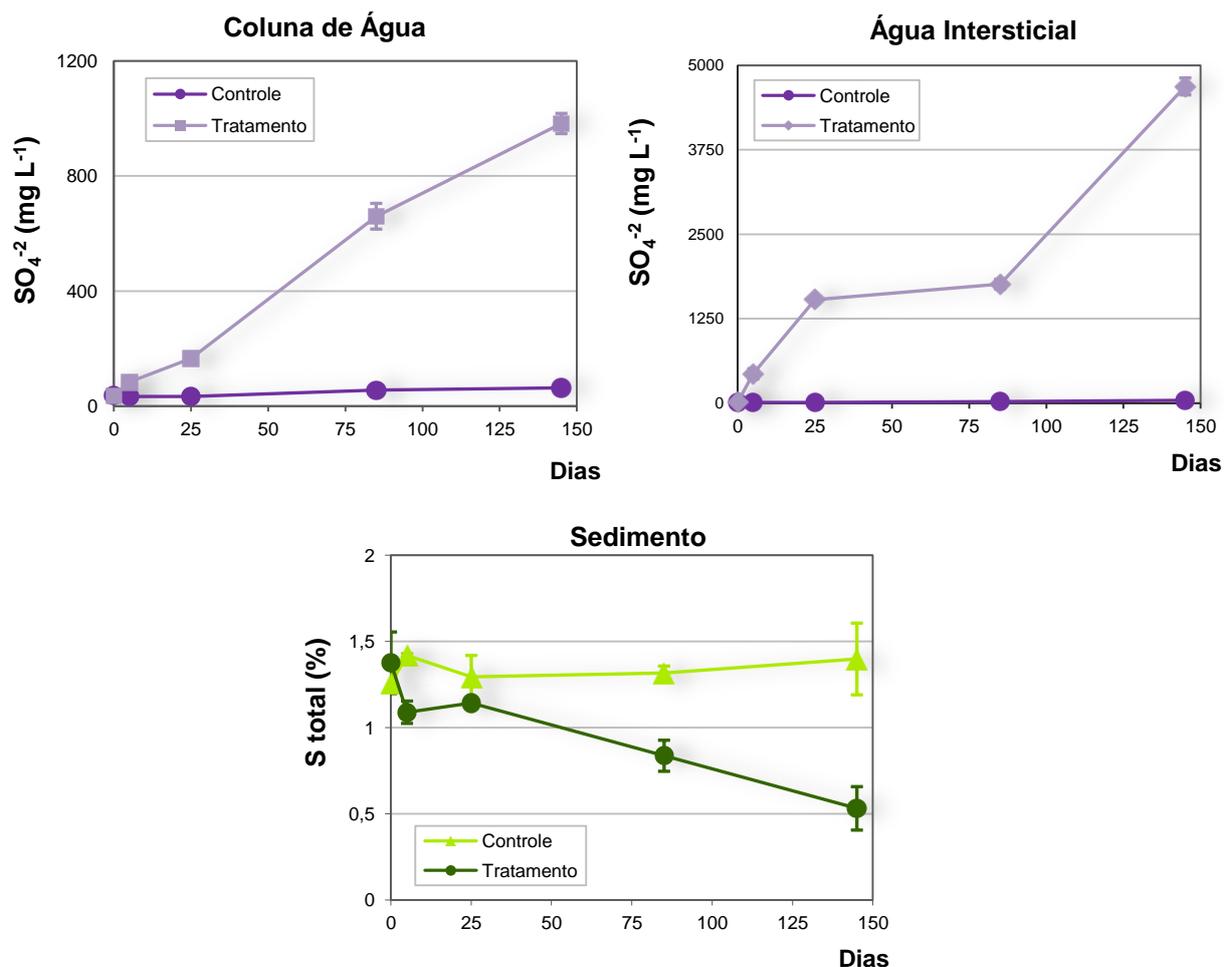


FIGURA 6.25 - Concentração (mg L<sup>-1</sup>) de sulfato nas amostras de coluna de água e água intersticial e porcentagem (%) de S nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Os valores de COD presente nas amostras de água intersticial dos microcosmos-controle variaram entre 11,04 e 14,17 mg L<sup>-1</sup>. Para os microcosmos-tratamento a adição de nitrato de cálcio causou um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) nas concentrações de COD, em relação ao controle, a partir de  $t = 85$  dias, apresentando valor de 24,21 mg L<sup>-1</sup> no último período de incubação, que corresponde a um aumento de 119% na concentração de COD nas amostras de água intersticial dos microcosmo tratamento, em relação ao controle

Postula-se que este aumento esteja relacionado com a oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos, uma vez que, em  $t = 85$  dias o SVA presente nos sedimentos foi abatido em 99%, devido a utilização do sulfeto como doador de elétrons. Assim, somente após o abatimento quase total desse analito passou a ser observado um incremento da desnitrificação heterotrófica, utilizando o carbono orgânico como fonte de energia. Esses resultados são coerentes com os estudos de

BRUNET e GARCIA GIL (1996) que atestam que, para se obter uma condição ótima de mineralização do carbono, via desnitrificação, antes é necessária a remoção dos sulfetos presentes no meio.

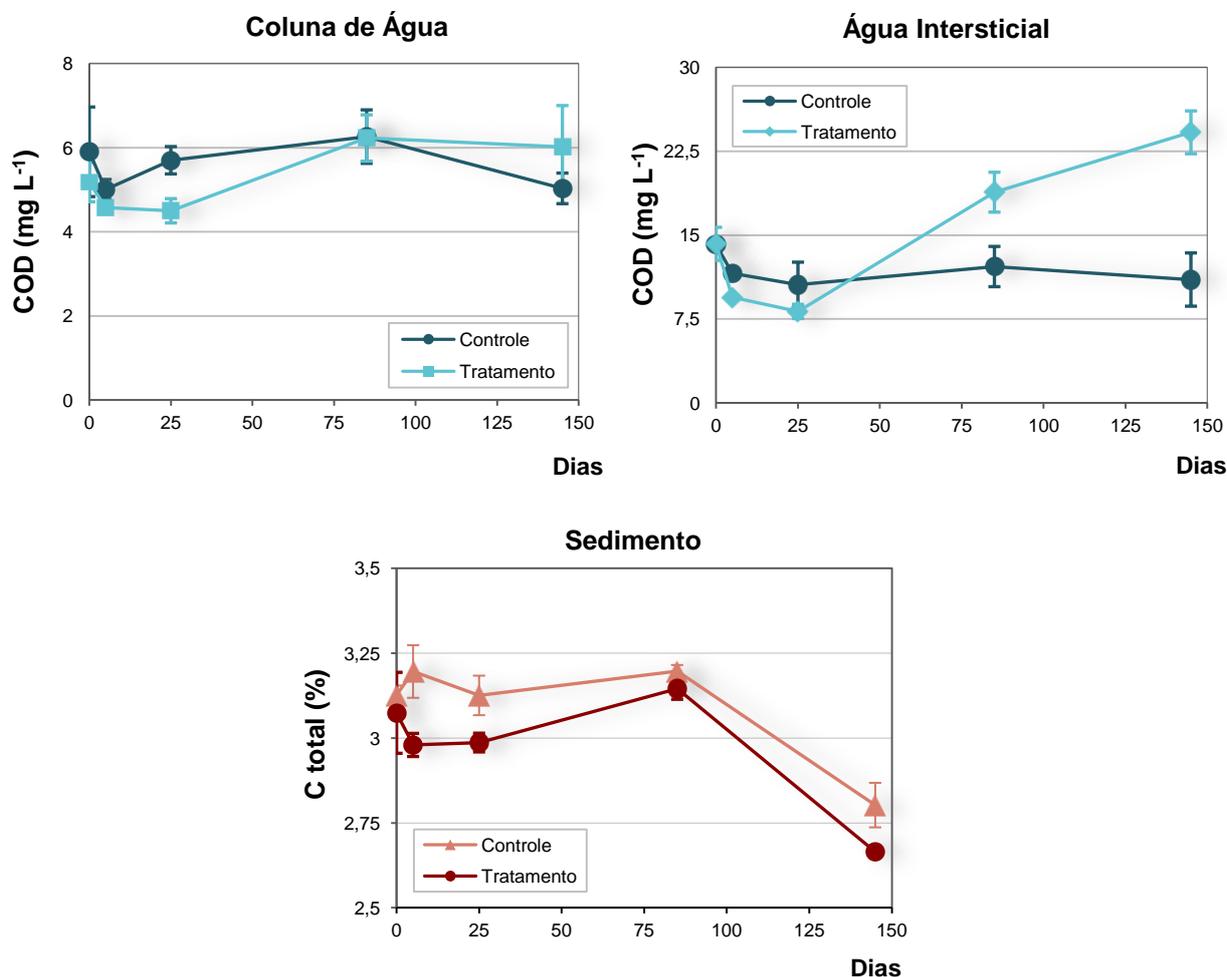


FIGURA 6.26 - Concentração (mg L<sup>-1</sup>) de COD nas amostras de coluna de água e água intersticial e porcentagem (%) de C nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Para as amostras de sedimentos os valores de C total dos microcosmos-controle variaram entre 2,8 e 3,2 %, enquanto que para os de tratamento essa variação foi de 2,6 e 3,2 %. Mais uma vez as análises estatísticas mostraram que não houve variação significativa ( $p < 0,05$ ) entre os valores obtidos nos microcosmos-controle e tratamento, durante todo experimento. Entretanto, em  $t = 145$  dias os valores de C total presente nas amostras de sedimento diminuiu tanto no microcosmo-controle quanto no tratamento.

Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos por COLZATO (2010) que determinou que os teores de matéria orgânica nos sedimentos dos

ensaios em microcosmos aqui apresentados. Esse estudo mostrou que não houve alteração nos teores de carbono orgânico total nas amostras de sedimento tratadas com nitrato, em relação ao controle.

Como mostrado na FIGURA 6.27 as amostras de coluna de água dos microcosmos-controle apresentaram valores de concentração de Fe(II) abaixo do LQ do método empregado. O mesmo pode ser observado para as amostras de água intersticial dos microcosmos-controle, no entanto, para os dois últimos períodos de incubação foi detectado valor de  $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ , devido a pequena oxidação na camada superficial dos sedimentos dos microcosmos estudados.

Para os microcosmos-tratamento, logo nos primeiros dias de experimento, foram determinadas as mais altas concentrações de Fe(II) nas águas intersticiais ( $42,6$  e  $43,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) para  $t=0$  e  $t=5$  dias, respectivamente.

Em geral, os sulfetos presentes nos sedimentos estão principalmente ligados ao ferro na forma de minerais amorfos (FeS) e a pirita (FeS<sub>2</sub>) (ALLEN *et al.*, 1993), fato confirmado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura realizada nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle (mais detalhes no item 6.2.10). O FeS por sua vez, é considerado a fração mais facilmente liberada dos SVA (BERNER, 1970), apresentando grande solubilidade, comparado com outros sulfetos metálicos, como por exemplo o cobre. Como mostrato na TABELA 6.4 o mineral mackinavita apresenta um produto de solubilidade ( $k_{ps}$ ) de  $2,29 \times 10^{-4}$  (MORSE e ARAKAKI, 1993). Assim, como pode ser observado nos resultados obtidos, que a oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos dos microcosmos tratados com nitrato (como mostrado no item 6.2.7), causou a liberação de Fe(II) para água intersticial.

Os íons ferrosos liberados nas águas intersticiais são difundidos para a coluna de água que passa a apresentar o mesmo perfil de aumento de concentração ao longo do experimento apresentando o mais elevado valor ( $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ ) em  $t=85$  dias (FIGURA 6.27.). Após este período é observada uma diminuição na concentração de íon ferroso, fato que está relacionado com o estabelecimento das condições oxidadas dos sedimentos, uma vez que, os íons Fe(II) foram oxidados e precipitados principalmente na forma óxi-hidróxidos de Fe(III) (e.g., STUMM & MORGAN, 1996).

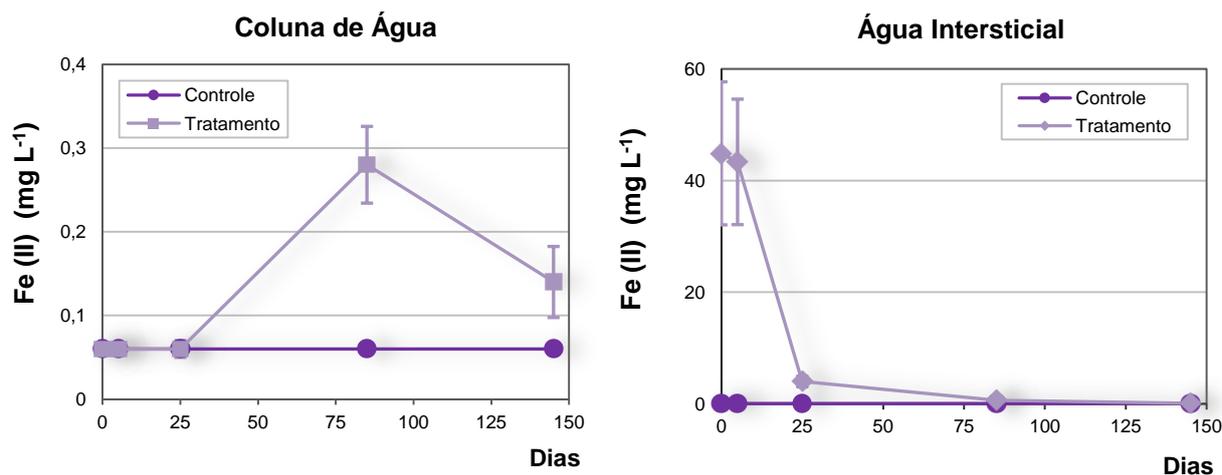


FIGURA 6.27 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Fe(II) nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

O comportamento de uma das variáveis mais importantes determinadas nestes experimentos em microcosmos é a concentração de ortofosfato presente nas amostras de água. Como também observado em outros trabalhos (MCAULIFFE *et al.*, 1998; FEIBICKE, 1997; RIPL, 1976; FOY, 1986), a adição de nitrato de cálcio nos sedimentos diminuiu a concentração de ortofosfato na coluna de água, devido a formação a oxidação do Fe(II) a Fe(III) (GUNNARS, *et al.*, 2002) que removem o P da através da precipitação (re-cristalização) de fosfato férrico e adsorção nos a óxi-hidróxidos de Fe(III) formados (SCHAUSER *et al.*, 2006).

Como mostrado na FIGURA 6.28 os microcosmos-controle apresentaram concentrações de ortofosfato que variaram entre 7,7 e 11,3  $\text{mg L}^{-1}$  para a de coluna de água e de acordo com as análises estatísticas a diferença entre esses valores durante os 145 dias de experimento, não foi significativa ( $p < 0,05$ ). É possível notar que o tratamento com nitrato, a partir de  $t=5$  dias, diminuiu significativamente ( $p < 0,05$ ) concentração de ortofosfato na coluna de água, em relação aos microcosmos-controle.

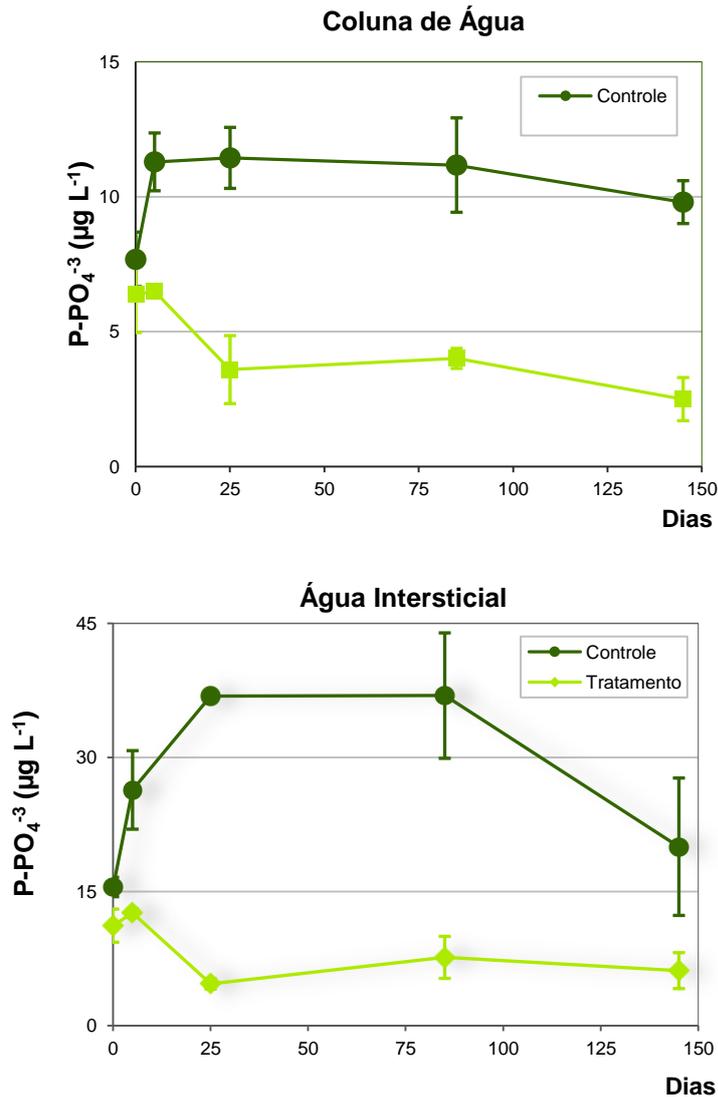


FIGURA 6.28 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de ortofosfato nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Para as águas intersticiais dos sedimentos microcosmos-controle as concentrações de ortofosfato que variaram entre  $15,5$  e  $37 \mu\text{g L}^{-1}$  (FIGURA 6.28). De acordo com as análises estatísticas a concentração em  $t=0$  foi significativamente ( $p<0,05$ ) menor do que as demais concentrações de ortofosfato. Assim, não houve diferença significativa entre os valores de ortofosfato nos microcosmos-controle nos no período entre 25 e 145 dias. Portanto, a aparente queda na concentração em  $t=145$  dias não foi estatisticamente significativa ( $p<0,05$ ).

É possível notar que o tratamento com nitrato, a partir de  $t=25$  dias, diminuiu a significativamente ( $p<0,05$ ) a concentração de ortofosfato nas águas intersticiais em relação aos microcosmos-controle. Para os microcosmos-tratamento

não houve diferença significativa entre as concentrações de ortofosfato entre os períodos de incubação de 25, 85 e 145 dias.

Portanto, com base nos resultados das análises estatísticas, as amostras de coluna de água e água intersticial em t=0 não apresentaram diferença entre os valores de ortofosfato nos microcosmos-controle e tratamento, e que somente a partir de t=5 dias foi possível observar uma redução significativa das concentrações de ortofosfato nas amostras tratadas. Assim, na TABELA 6.10 estão apresentadas as porcentagens de redução, que foram estatisticamente significativas, de ortofosfato na coluna de água e água intersticial dos microcosmos-tratamento, em comparação com o controle. Esses cálculos foram realizados levando em consideração as médias de concentração obtidas em cada período de incubação.

TABELA 6.10 - Porcentagem de redução de ortofosfato nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	Redução de Ortofosfato (%)	
	Coluna de Água	Água Intersticial
5	42,5	52,2
25	68,6	87,4
85	64,1	79,4
145	74,5	69,3

Para as amostras de coluna de água o período de incubação de 145 dias apresentou a maior porcentagem de redução de ortofosfato (74,5%), o que está coerente com o fato de que neste período a concentração de ortofosfato ficou abaixo do LQ do método ( $<2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para as amostras tratadas com nitrato. Para as águas intersticiais a maior redução não foi observada em 145 dias, isso porque nos cálculos da porcentagem de redução foi considerada a média de concentração obtida em cada período de incubação, e como o microcosmo-controle em t=145 dias apresentou um valor inferior, a porcentagem de redução diminuiu. Assim, a maior redução na concentração dos íons ortofosfato foi obtida em t=25 dias (87,4%).

## 6.2.4 - Fósforo total nas amostras de água e sedimento

Como mostrado na FIGURA 6.29, as concentrações de P total nas amostras de coluna de água dos microcosmos-tratamento foram inferiores aos valores obtidos nos de controle. Além disso, pode-se observar um perfil de redução das concentrações de P total ao longo do experimento, tanto para os microcosmos-controle quanto para os de tratamento, variando entre 53,4 e 260,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Essa redução foi estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), e pode estar ligada a re-suspensão das partículas de sedimento no momento da montagem dos microcosmos, uma vez que nesta análise foi utilizada a amostra total (sem filtração), o que inclui o particulado suspenso. Assim os valores de P total apresentam a mesma tendência de queda observada para a turbidez nas amostras de coluna de água.

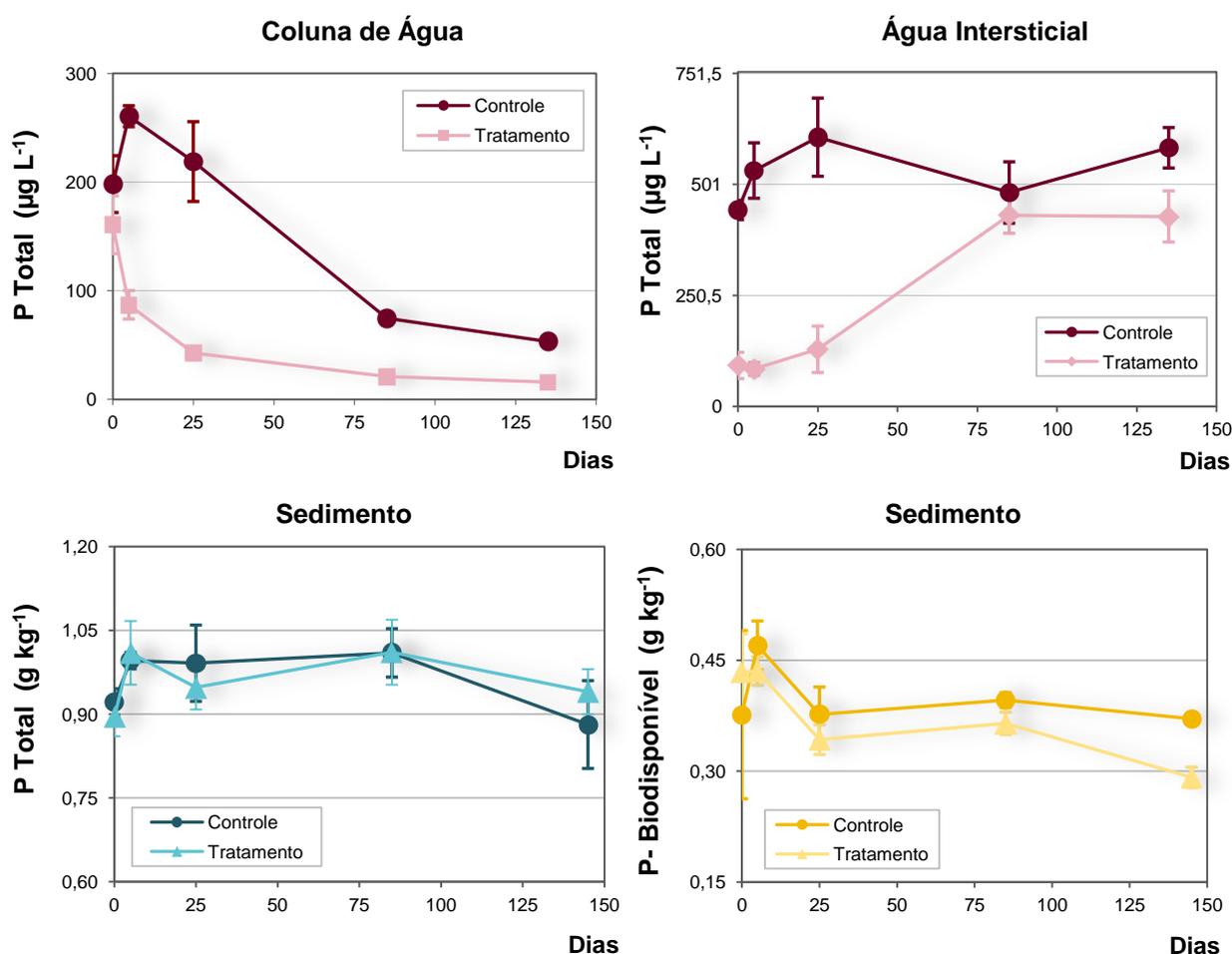


FIGURA 6.29 - Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de P total nas amostras de coluna de água e água intersticial e P total e biodisponível ( $\text{g kg}^{-1}$ ) nos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Para as amostras de coluna de água dos microcosmos-tratamento as concentrações de P total variaram entre 16 e 123,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Deve-se ressaltar que os períodos  $t=85$  e  $t=145$  dias de incubação apresentaram os menores valores de P total, fato que pode estar relacionado com a presença de Fe(II), que apresentaram as maiores concentrações na coluna de água nestes mesmos períodos.

Na determinação de P total é realizada a digestão das amostras de água, para que todas as formas de P sejam convertidas a ortofosfato (APHA, 1992). Assim, a presença de Fe(II) nas amostras causa um erro operacional na determinação de P total, uma vez que o ferro também é oxidado a Fe(III) gerando um precipitado de fosfato de ferro (FIGURA 6.30) e removendo, assim, o fósforo da solução.



FIGURA 6.30 - Precipitado formado durante a análise de P total nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

O mesmo pode ser observado para as amostras de água intersticial tanto dos microcosmos-controle quanto os de tratamento. Para essas amostras, as concentrações de P total variaram entre 443,49 e 607,86  $\mu\text{g L}^{-1}$  no controle. As amostras tratadas com nitrato apresentaram valores entre 84,7 e 428,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo os menores valores aqueles determinados até o período de  $t=25$  dias, quando os valores de Fe(II) nas águas intersticiais foram consideravelmente elevados.

Como pode ser observado na FIGURA 6.29 os valores de concentração de P total nos sedimentos variaram entre 0,88 e 1,01  $\text{g kg}^{-1}$  para os microcosmos- controle e entre 0,9 e 1,01  $\text{g kg}^{-1}$  para os de tratamento. As análises estatísticas mostraram que não houve variação significativa ( $p<0,05$ ) entre os valores obtidos nos microcosmos-controle e tratamento, evidenciando que o

tratamento com nitrato não alterou a quantidade de P total presente nas amostras de sedimento.

Entretanto, a determinação de P total nos sedimentos inclui as frações consideradas altamente refratárias, não apresentando assim nenhuma relevância ambiental (WILLIAMS, 1980). Portanto, uma avaliação da liberação de fósforo dos sedimentos para coluna de água e da disponibilidade de P para a assimilação de algas devem ser utilizados métodos de extração seletiva (ZHOU, 2001), como a extração com NaOH, considerada a fração potencialmente biodisponível (BROSTOM, 1988; GOLTERMAN, 2001; WILLIAMS, 1980), também chamado de P-algal, em que o P está associado aos óxi-hidróxidos de Fe e Al (WILLIAMS, 1980; MOZETO e ALBUQUERQUE, 1997; GIKUMA-NJURU e GUILFORD, 2010).

Na FIGURA 6.29 estão apresentados os valores de P biodisponível determinados nas amostras de sedimento. Para os microcosmos-controle as concentrações variaram entre 0,37 e 0,47 g kg<sup>-1</sup> e entre 0,43 e 0,29 g kg<sup>-1</sup> para os de tratamento. Como mostrado no item 6.2.9, a adição de nitrato aumentou a porcentagem de óxi-hidróxidos de Fe que, conseqüentemente, imobilizaram os íons ortofosfato presente nas amostras de água. Portanto, era esperado que houvesse um aumento na concentração P biodisponível nos sedimentos, uma vez, que este é considerado a fração de P que está ligada aos óxi-hidróxidos de Fe. Entretanto, as análises estatísticas mostraram que o tratamento com nitrato não alterou significativamente ( $p < 0,05$ ) as concentrações de P biodisponível durante os 145 dias de incubação. Este fato pode ser explicado pela pequena quantidade de ortofosfato imobilizado frente ao estoque de P biodisponível nos sedimentos. Por exemplo, considerando que a diferença entre nas concentrações de ortofosfato, entre os microcosmos-controle e tratamento, foi a fração removida pelos óxi-hidróxidos de Fe, no período de incubação de 145 dias, a quantidade de ortofosfato removido da coluna de água seria de 29,24 µg (considerando o volume de 4L de coluna de água utilizada na montagem dos microcosmos). Para as águas intersticiais a quantidade removida seria de 11,08 µg (massa de 1kg de sedimento utilizada nos ensaios em microcosmos e uma porcentagem média de umidade de 80%). Portanto, teoricamente, a quantidade de ortofosfato imobilizado em t=145 dias seria de aproximadamente 0,4 mg, valor pouco expressivo quando comparado com a concentração de P bio de 0,3 g kg<sup>-1</sup>. Por este motivo, não pôde ser observada uma variação estatística significativa deste analito nas amostras de sedimento.

## 6.2.5 - Nitrogênio total nas amostras de água e sedimento

Nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle os valores de N total variaram entre 4,51 e  $<0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e para as águas intersticiais entre 10,79 e  $1,48 \text{ mg L}^{-1}$  (FIGURA 6.31). Esses valores estiveram bastante próximos daqueles obtidos nas análises de N-amoniacal e, além disso, ao longo dos 145 dias de incubação, foi possível notar uma diminuição da concentração de N total nessas amostras. Esses resultados indicam que o N-amoniacal é a única forma inorgânica de nitrogênio presente nos microcosmos-controle.

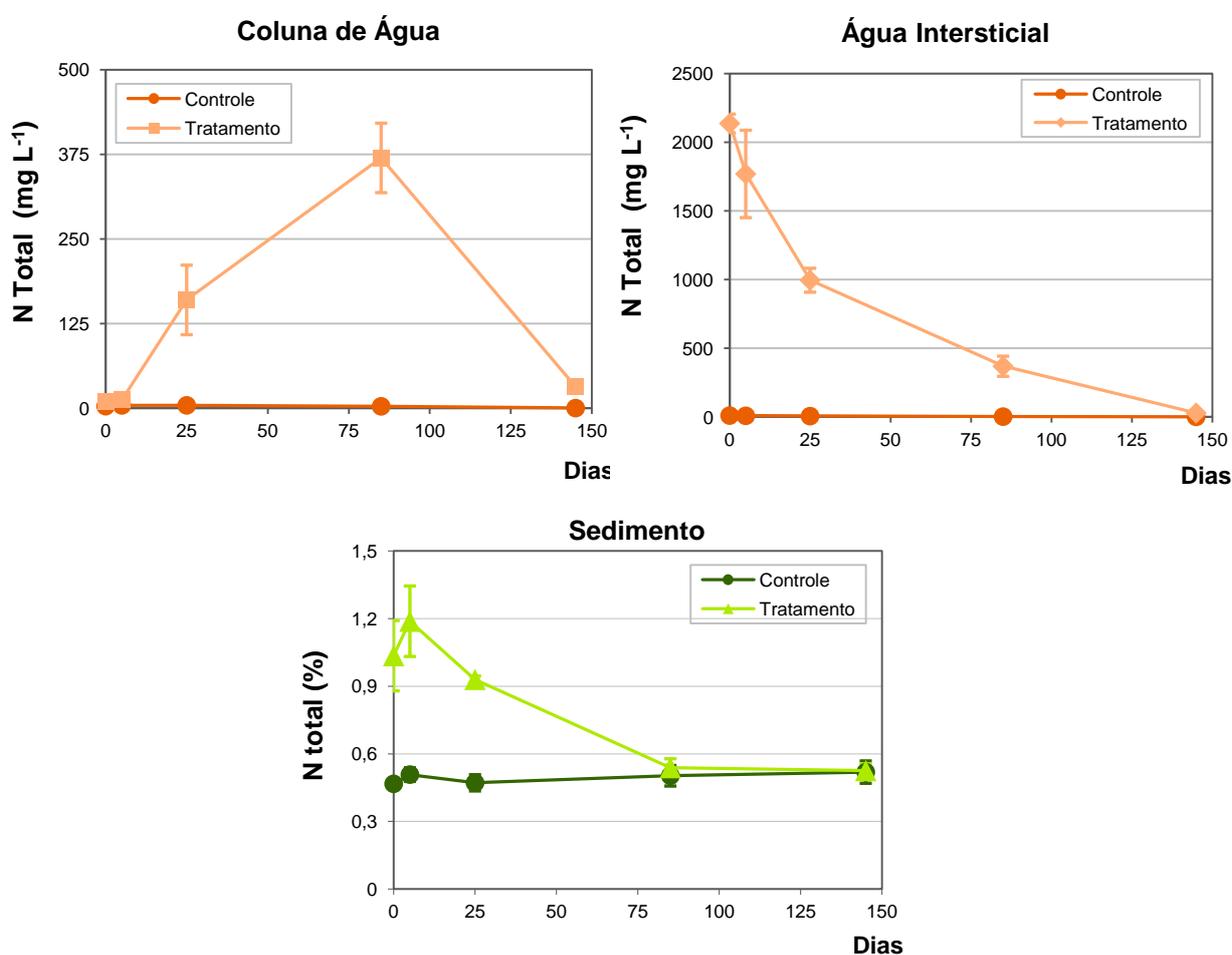


FIGURA 6.31 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de N total nas amostras de coluna de água e água intersticial e porcentagem (%) de N total nos sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Como mostrado na FIGURA 6.31, nos microcosmos tratados com nitrato de cálcio, as concentrações de N total apresentaram o mesmo perfil que os valores de nitrato, ao longo dos 145 dias de experimento. As concentrações de N total obtidas também foram bastante similares as do nitrato, variando entre 10,9 e

370 mg L<sup>-1</sup> para coluna de água e entre 29,5 e 2.139 mg L<sup>-1</sup> para as águas intersticiais dos sedimentos.

Para as amostras de sedimento, as porcentagens de N total nos microcosmos-controle apresentaram valores próximos de 0,5% não havendo alterações significativas deste valor no decorrer do experimento. Com relação aos microcosmos-tratamento, os valores de N total mostraram uma distribuição bastante similar ao das amostras de água intersticial, apresentando uma elevada porcentagem (aproximadamente 1%) nos primeiros dias de tratamento e valores próximos ao controle após 145 dias de incubação.

Foi também realizado um balanço de massas de nitrogênio para o sistema com o objetivo de comparar os valores absolutos de N obtidos nos microcosmos-controle e tratamento e também avaliar a eficiência da desnitrificação na remoção do nitrogênio aplicado nos sistemas tratados.

Para cada período de incubação foi calculado a quantidade total de N presente no sistema. Para tanto, foram utilizados os valores de concentração de nitrogênio total nas amostras de coluna de água, água intersticial e sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento.

A massa de nitrogênio presente nas amostras de coluna de água foi calculada com base no volume total de amostra (4 L) utilizada na montagem de cada microcosmo. A massa de sedimento introduzida em cada sistema foi utilizada no cálculo da quantidade de N nas amostras de águas intersticiais, através do teor de umidade, e nas amostras de sedimentos, utilizando a massa seca.

Na TABELA 6.11 estão apresentados os resultados finais do balanço de massa de nitrogênio para os microcosmos-controle e tratamento em cada um dos períodos de incubação. A diferença entre o valor teórico e valor obtido experimentalmente nos microcosmos-tratamento, resulta na massa de N que foi utilizada na desnitrificação. Valores próximos de zero indicam que nitrato aplicado ainda está presente no sistema, resultado que pode ser observado em t=25 dias.

Apartir de 85 dias de incubação pode-se observar uma significativa que a diferença entre valor de N teórico e experimental, resultando em valores negativos e evidenciando o N foi consumido do sistema e se desprende na forma gasosa (N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O). Entretanto, como a determinação destes gases e a proporção cada um dos

mesmos presentes nestes experimentos, não era objetivo deste trabalho, essas variáveis não foram determinadas. Assim, em t=85 dias a quantidade de N liberada do sistema foi de 1,61 g, que corresponde a 56,7% do N aplicado. Após 145 dias de tratamento quase todo N aplicado foi removido, cerca de 98%. Esses resultados evidenciam a ocorrência de um intenso processo de desnitrificação e estão de acordo com a caracterização microbiológica realizada por SORIANO *et al.* (2008), nos sedimentos do ponto P2 da represa, que indicou a predominância de espécies desnitrificantes neste ambiente, apresentando uma contagem de  $2,5 \cdot 10^6$  NMP mL<sup>-1</sup> de desnitrificantes totais.

TABELA 6.11 - Balanço de massas de nitrogênio para os microcosmos-controle e tratamento em cada um dos períodos de incubação dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	Balanço de Massas – N (g)			
	Controle <sup>a</sup>	Tratamento <sup>a</sup>	Teórico <sup>b</sup>	Remoção <sup>c</sup>
0	1,00	4,71	3,84	-
5	1,21	4,76	4,05	-
25	1,08	4,01	3,92	0,08
85	1,29	2,53	4,14	-1,61
145	1,37	1,43	4,21	-2,78

<sup>a</sup>Controle e tratamento: soma da massa de N presente na coluna de água, água intersticial e sedimentos de cada microcosmo, medida experimentalmente.

<sup>b</sup>Teórico: soma da massa de N obtida na coluna Controle e a massa de N (2.84 g N) aplicada na forma de nitrato de cálcio.

<sup>c</sup>Remoção: diferença entre a massa de N obtida na coluna Tratamento e a massa teórica de N calculada para os microcosmos-tratamento.

### 6.2.6 - Compostos orgânicos nas amostras de sedimento

As concentrações dos HPA individuais estudados determinados nas amostras de sedimento estão apresentados no APÊNDICE XVII.

Como mostrado na FIGURA 6.32, a concentração de HPA totais nos microcosmos-controle variou entre 134,5 e 149,5 µg g<sup>-1</sup> e entre 124,4 e 145,1 µg g<sup>-1</sup> para o tratamento. Nenhum dos valores individuais desses compostos apresentou violações dos VGQS aplicados, em nenhum os períodos estudados, tanto para o controle quanto para o tratamento.

Em diversos estudos, a adição de nitrato é utilizada para estimular a desnitrificação e abater compostos orgânicos, como HPA e BTEX, em amostras de sedimento (ACTON e BARKER, 1992; BEWLEY e WEBB, 2001; MACRAE, 1997). Neste trabalho foi observada uma diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre os microcosmos-controle e tratamento, evidenciando que o tratamento com nitrato estimulou a biodegradação destes compostos principalmente nos dois últimos períodos de incubação. Após 145 dias de incubação o abatimento de HPA totais dos microcosmos-tratamento foi de aproximadamente 9%, em relação ao controle. Entretanto, a diminuição nas concentrações de HPA nas amostras tratadas não influenciou as porcentagens de C total nas amostras de sedimento, devido baixa a quantidade de HPA frente ao estoque de carbono. Postula-se que, se os experimentos tivessem um período de incubação superior a 145 dias, poderia ser observado um aumento na biodegradação desses compostos, devido ao incremento da taxa de denitrificação hetrotrófica após 85 dias de experimento.

Os valores individuais de hidrocarbonetos alifáticos estão apresentados no APÊNDICE XVIII. Os valores de alcanos totais para os microcosmos-controle variaram entre 13.319 e 21.517  $\mu\text{g g}^{-1}$  e entre 13.294 e 20.233  $\mu\text{g g}^{-1}$  para o tratamento. Como pode ser observado na FIGURA 6.32 houve uma diminuição estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), tanto para o controle quanto para o tratamento, durante os 145 dias de experimento. Essa diminuição foi causada principalmente pela degradação de alcanos como  $n\text{-C}_{27}$ ,  $n\text{-C}_{29}$  e  $n\text{-C}_{31}$ . No entanto, o tratamento com nitrato não alterou estatisticamente as concentrações de alcanos totais, mantendo-se sempre próxima aos valores obtidos no controle.

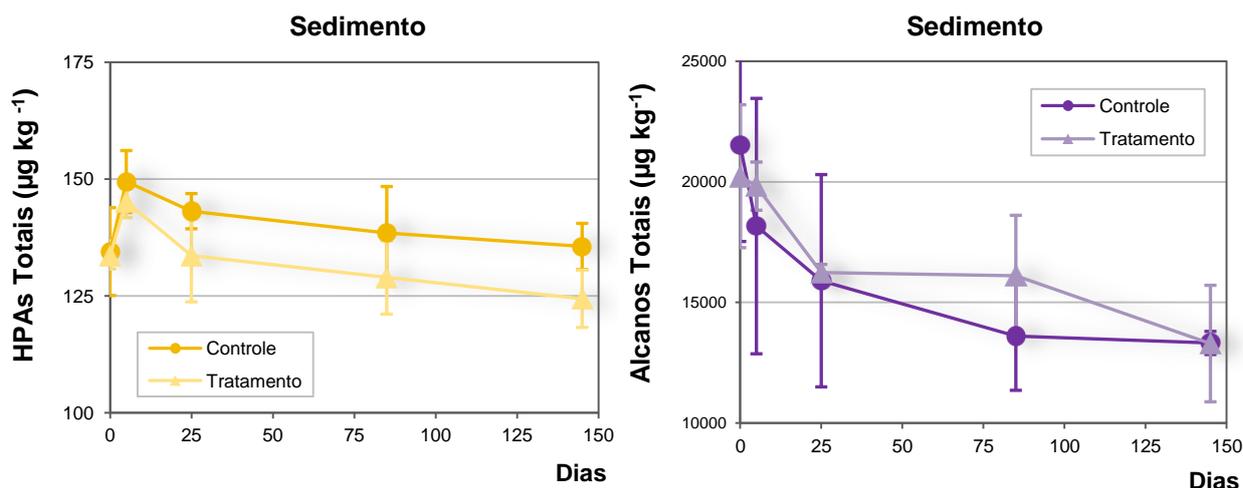


FIGURA 6.32 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) HPA e alcanos totais nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

### 6.2.7 - SVA e MES das amostras de sedimento

Como já mencionado anteriormente, o uso do sulfeto como doador de elétrons na desnitrificação das amostras tratadas com nitrato de cálcio, alterou consideravelmente os valores de SVA presentes no sedimento. Como mostrado na FIGURA 6.33, a concentração de SVA nos microcosmos-controle variou entre 4.953,3 e 5.918,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Segundo as análises estatísticas não houve uma alteração estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) para essas amostras, durante os 145 dias de incubação para os microcosmos-controle.

Para as amostras tratadas com nitrato pode ser observada uma diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), em relação ao controle, a partir de  $t=25$  dias. Após 145 dias de incubação, a concentração de SVA obtida nos sedimentos tratados foi de 49,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ , resultando em um abatimento de 99% do estoque de SVA dos sedimentos. A mudança de coloração dos sedimentos dos microcosmos-tratamento (mostrada no item 6.2.2) está relacionada com o abatimento do SVA, pois o FeS amorfo (espécie dominante do SVA) presente inicialmente é responsável pela coloração preta dos sedimentos anóxicos.

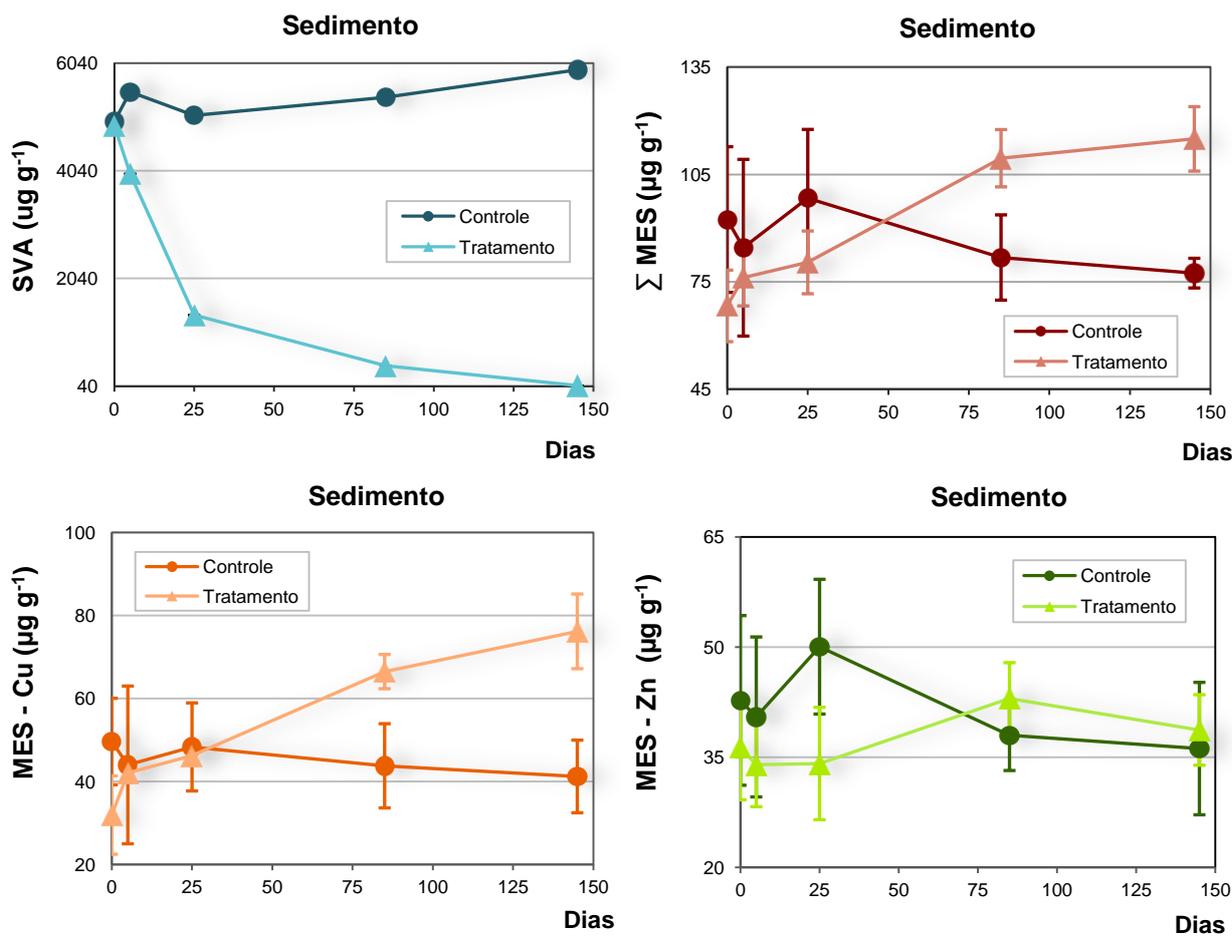


FIGURA 6.33 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de SVA,  $\Sigma$ MES, Cu e Zn nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Como anteriormente mencionado, o SVA é uma fase controladora na partição de alguns cátions metálicos divalentes nos sedimentos, assim concomitante as análises de SVA foram determinadas as concentrações de MES (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Ag) nas amostras de sedimento. Nas amostras de sedimentos analisadas, os valores de Ag, Cd, Ni e Pb ficaram abaixo do LQ do método em todos os períodos de incubação, tanto para as amostras dos microcosmos-controle quanto os de tratamento. Portanto, os resultados do somatório de MES foram determinados apenas pelas concentrações de Cu e Zn.

Os valores de somatório de MES variaram entre 76,9 e 98,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os microcosmos-controle e entre 68,2 e 114,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os de tratamento. Nos dois últimos períodos de incubação houve um pequeno aumento nos valores de MES no tratamento, mas as análises estatísticas mostraram que essa alteração não foi significativa.

Como pode ser observado na FIGURA 6.33, o tratamento com nitrato aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) os valores de concentração de MES-Cu em  $t=85$  e  $t=145$  dias ( $66,5$  e  $76,2 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente). Este fato pode ser explicado pela baixa solubilidade dos sulfetos de cobre, como o mineral covalita ( $\text{CuS}$ ) que como mostrado na TABELA 6.4 apresenta um  $k_{ps}$  de  $6,31 \times 10^{-23}$  (MORSE e ARAKAKI, 1993). Portanto, até 25 dias de tratamento, quando ainda havia presença de sulfetos nos sedimentos, baixas concentrações de Cu foram extraídas. Segundo COOPER e MORSE (1998), quando sulfetos metálicos pouco solúveis são oxidados, os metais passam a se ligar a outra fração geoquímica, como os óxidos, que são facilmente extraídos pelo HCl utilizado no procedimento experimental. Assim, o abatimento total dos sulfetos e o estabelecimento das condições oxidadas dos sedimentos, devido ao tratamento com nitrato de cálcio, causaram um aumento das concentrações de Cu.

O mesmo não foi observado para o Zn, cujos valores de concentração de Zn mantiveram-se entre  $38$  e  $42,7 \mu\text{g g}^{-1}$  para os microcosmos-controle e entre  $34$  e  $43 \mu\text{g g}^{-1}$  para os de tratamento, não apresentando uma alteração estatística significativa durante a realização do experimento. Dentre os dois MES detectados neste estudo, o sulfeto de zinco apresenta grande solubilidade. Como mostrado na TABELA 6.4, o mineral esfarelita ( $\text{ZnS}$ ) apresenta um  $k_{ps}$  de  $1,58 \times 10^{-11}$  (MORSE e ARAKAKI, 1993). Assim, o HCl utilizado no procedimento experimental já liberava facilmente o Zn ligado ao sulfeto e, portanto, não se observou diferença na concentração de Zn extraído após a oxidação dos sedimentos.

Na TABELA 6.12 são apresentados os resultados do VGQS (USEPA, 2000) para MES analisados, através da comparação entre o somatório da concentração desses metais e a concentração de SVA.

TABELA 6.12 - Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) da diferença  $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$  para as amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	$\Sigma\text{MES} - \text{SVA} (\mu\text{mol g}^{-1})$	
	Controle	Tratamento
0	-152,9	-150,8
5	-170,2	-123,0
25	-157,9	-41,0
85	-167,1	-11,4
145	-183,2	0,2

Segundo esses VGQS, a toxicidade aos organismos bentônicos tipicamente não é manifestada quando há um excesso de SVA nos sedimentos, mas o contrário não é necessariamente verdade, uma vez que outras fases podem controlar o excesso de metais presentes nos sedimentos (DI TORO *et al.*, 1990)

Para os microcosmos-controle os valores de  $\Sigma\text{MES} - \text{SVA}$  negativos em todos os períodos de incubação, não sendo esperada a manifestação da toxicidade devido à presença de metais.

O tratamento com nitrato removeu o excesso de SVA e aumentou os valores de MES, assim ao final de 145 dias de incubação, o valor do parâmetro  $\Sigma\text{MES} - \text{SVA}$  foi positivo para os microcosmos-tratamento, indicando que a toxicidade aos organismos bentônicos pode se manifestar. Entretanto, como mostrado anteriormente, outras frações como o carbono orgânico, podem atuar no controle da partição, biodisponibilidade e toxicidade dos metais nos sedimentos.

### 6.2.8 - Metais nas amostras de água e sedimento

Como mostrado na FIGURA 6.34, para os elementos Al e Pb das amostras de sedimento não houve variação estatística durante os 145 dias de incubação, e nem diferença entre as concentrações nos microcosmos-controle e tratamento. Para os microcosmos-controle os valores variaram entre 68.292 e 72.292  $\text{mg kg}^{-1}$  para o Al e entre 33,15 e 40,98  $\text{mg kg}^{-1}$  para o Pb. No tratamento essa variação foi de 68.489 a 74.080  $\text{mg kg}^{-1}$  para Al e de 38,13 a 43,32  $\text{mg kg}^{-1}$  para o Pb.

Os analitos Ni, Cu e Fe apresentaram valores de concentração próximos entre os microcosmos-controle e tratamento, não havendo alteração estatística significativa. No entanto, ao longo do experimento pode-se notar um pequeno aumento nas concentrações, tanto para o controle quanto para o tratamento. Os valores de concentração desses elementos em t=145 dias, para os microcosmo-controle e tratamento, foram de 34,5 e 36,29 mg kg<sup>-1</sup> para Ni, 133,85 e 133,56 mg kg<sup>-1</sup> para Cu e 55.814 e 55.510 mg kg<sup>-1</sup> para Fe.

O Zn foi o elemento que apresentou maior variação, não apresentando um perfil de aumento ou redução ao longo do tempo para os microcosmos-controle. Além disso, os dados estatísticos mostraram que para o tratamento os valores de Zn não apresentaram variação significativa ( $p < 0,05$ ) durante os experimentos.

Para as amostras de sedimento dos microcosmos-controle foi possível observar uma diminuição significativa da concentração de Mn durante os experimentos. Essa variação foi estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) evidenciando novamente uma leve oxidação na camada superficial dos sedimentos dos microcosmos estudados.

Quando comparados os valores em t=0 e t=145 dias para essas amostras, é possível notar uma diminuição da concentração ao longo dos experimentos. Essa variação foi estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) evidenciando novamente uma leve oxidação na camada superficial dos sedimentos dos microcosmos estudados.

Com relação microcosmos-tratamento com nitrato, o Mn foi o único metal no qual o tratamento com nitrato de cálcio causou uma considerável redução de concentração nos sedimentos, devido principalmente a oxidação dos sulfetos de manganês presentes nos sedimentos. Os valores de concentração desses elementos variou entre 526,5 e 683,2 mg kg<sup>-1</sup> para o controle e entre 505,9 e 616,8 mg kg<sup>-1</sup> para o tratamento. O  $k_{ps}$  para o mineral alabandita (MnS) é ainda menor do que os monossulfeto de ferro, apresentando um valor de apenas  $3,88 \times 10^{-1}$  (MORSE e ARAKAKI, 1993). Assim, como para o Fe, a oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos causou a liberação de Mn para as águas intersticiais, resultando em um aumento significativo já em t=0. O Mn também pode influenciar significativamente o ciclo do P (DAVISON, 1993), devido à formação dos óxi-hidróxidos de Mn que imobilizam os ortofosfato presente nas águas (LOFGREN e BOSTRÖM, 1989).

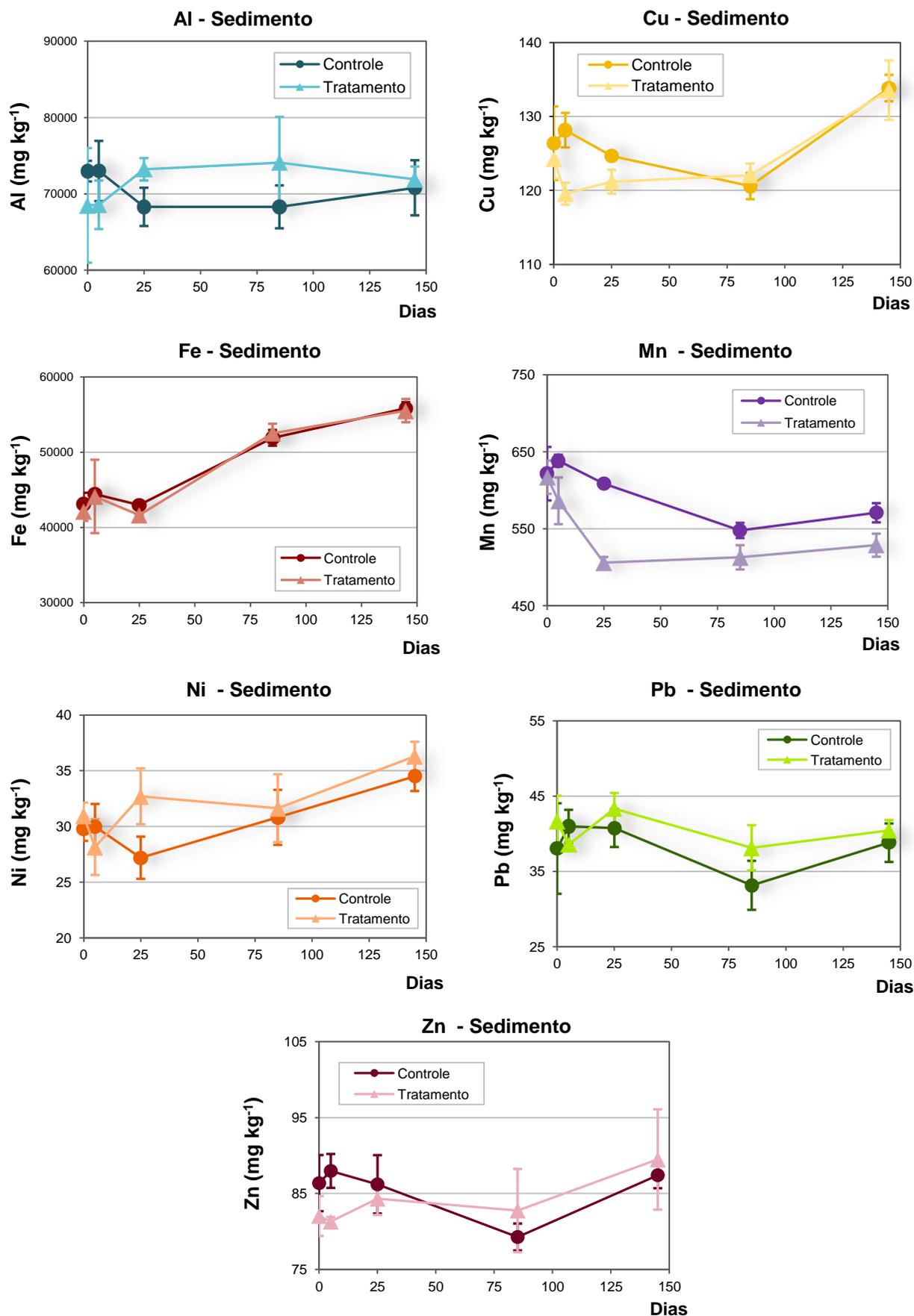


FIGURA 6.34 - Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) metais nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Com base nestes resultados, especificamente, pode-se postular que a geoquímica do manganês, juntamente com a do Fe, tem grande relevância no entedimento das alterações provocadas no processo de remediação com adição de nitrato de cálcio

Assim como mostrado nos resultados de metais nos sedimentos do ponto P2 da etapa de confirmação de diagnóstico, os valores de concentração de Ni, Pb e Cu apresentaram violações dos VGQS aplicados, em quase todos os períodos estudados, tanto para os microcosmos-controle quanto para os de tratamento, como apresentado no APÊNDICE XIX. Este fato evidencia que a aplicação de nitrato de cálcio não causou alteração nas concentrações desses metais. Em geral, esses elementos apresentaram valores acima de do nível limiar de efeito (*TEL*) aos organismos bentônicos. Apenas o Ni apresentou uma única violação de acima de *PEL* em t= 145 dias para o microcosmo-tratamento.

Entretanto, para os microcosmos-tratamento os valores de dureza das águas intersticiais e coluna de água foram extremamente elevados, devido a aplicação de nitrato de cálcio, e este fato, pode influenciar na toxicidade de metais. Segundo estudos existentes na literatura, a toxicidade aos metais como o cobre, níquel e zinco, pode diminuir à medida que a dureza das águas aumentam (MEYER, *et al.*, 1999; DELEEBEECKA *et al.*, 2008), devido a concorrência entre os metais e os íons Ca e Mg na assimilação dos organismos (YIM *et al.*, 2006). Sendo assim, postula-se que é muito pouco provável que, para as amostras tratadas com nitrato, a toxicidade aos organismos bentônicos seja manifestada devido a presença de metais.

Na FIGURA 6.35 estão apresentados os valores de concentração dos metais presentes nas águas intersticiais. Pode ser observado que no período de incubação de 85 dias o elemento Zn apresentou um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) na concentração, tanto nos microcosmos-controle quanto tratamento. Estatisticamente, durante todo experimento não foi observada diferença entre os valores do controle e tratamento.

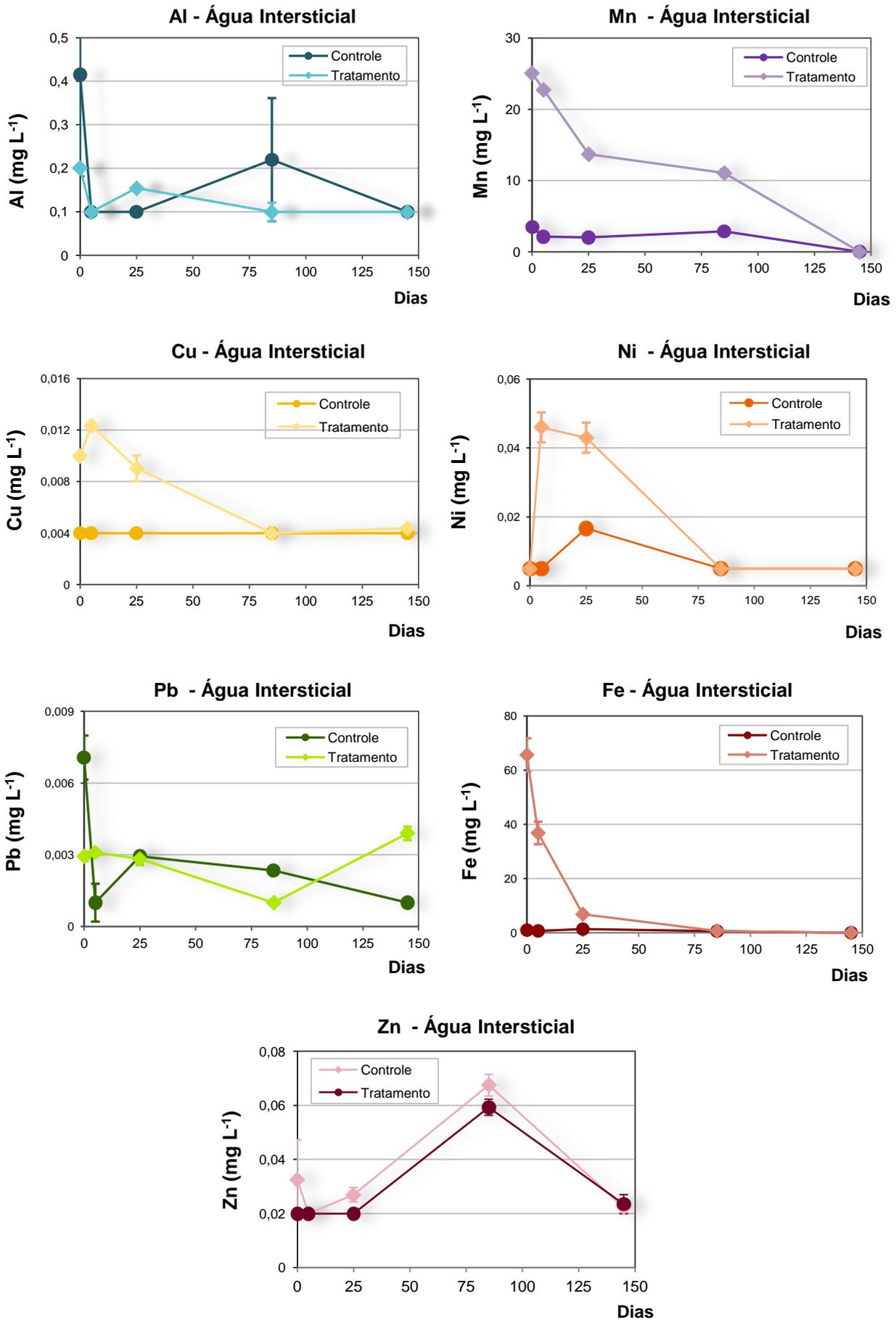


FIGURA 6.35 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais nas amostras de água intersticial dos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

O Pb apresentou uma grande variação nas concentrações analisadas nas águas intersticiais, não apresentando um perfil de aumento ou redução ao longo do tempo em nenhum dos microcosmos estudados. As análises estatísticas deste elemento também evidenciaram que não houve alteração significativa ( $p < 0,05$ ) nos valores obtidos nos microcosmos-tratamento durante os 145 dias de incubação. Essas análises também evidenciaram que os valores do controle sem mantiveram próximos durante o experimento, a única exceção foi para  $t=0$ , cujo valor obtido foi de  $0,007 \text{ mg L}^{-1}$ .

Assim como o Pb, o Al também presente nas águas intersticiais também não apresentou um perfil de aumento ou redução ao longo do tempo em nenhum dos microcosmos estudados. Durante todo experimento os valores obtidos no controle foram significativamente ( $p < 0,05$ ) diferentes daqueles obtidos no tratamento.

Os elementos Cu, Ni, Mn e Fe foram fortemente influenciados pelo tratamento com nitrato de cálcio, já nos primeiros dias de incubação. De acordo com as análises estatísticas, o Cu e o Ni apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), entre tratamento e controle, de  $t=0$  até  $t=25$  dias. Postula-se que, devido à oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos, houve a liberação desses metais para as águas intersticiais. No caso do cobre, as concentrações determinadas nas águas intersticiais nos três primeiros períodos de incubação são pouco expressivas, frente ao grande estoque de sulfeto de cobre presente nos sedimentos e, portanto, a liberação deste metal para água intersticial não alterou o valor do MES-Cu para o mesmo período de incubação.

O MES-Ni, no entanto, apresentou valores abaixo do limite de quantificação em todos os períodos estudados, tanto para os microcosmos-controle quanto tratamento, indicando que a quantidade de sulfeto de níquel presentes nos sedimentos da represa é muito baixa. Entretanto, com o tratamento com nitrato foi possível detectar uma pequena liberação deste metal para água intersticial, devido ao baixo valor do limite de quantificação deste elemento para amostras de água.

A partir de  $t=85$  dias valores de Cu e Ni obtidos nos microcosmos-tratamento diminuem significativamente ( $p < 0,05$ ), apresentando valores próximos aos dos microcosmos-controle. Este fato pode ser explicado pela mudança na

especiação desses metais, que passaram a se ligar a outra fase mais oxidada dos sedimentos.

Logo em  $t=0$  o tratamento com nitrato promoveu um grande aumento na concentração de Fe ( $65,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), que como discutido anteriormente está relacionado com a oxidação do SVA presentes nos sedimentos. Os valores do controle permaneceram constantes, sem variação estatisticamente significativa, durante os 145 dias de incubação.

Com relação à concentração de Mn, pode-se observar um aumento significativo nos microcosmos-tratamento a partir de  $t=5$ , fato que está relacionado com a liberação do Mn presentes nos sedimentos, devido à oxidação dos sulfetos. A progressiva redução da concentração de Mn dissolvido pode estar relacionada com a formação e precipitação desses óxi-hidróxidos de Mn, que se depositam nas superfícies das partículas dos sedimentos. As análises estatísticas indicaram que a concentração nos microcosmos-controle permaneceu constante durante quase todo o experimento, entretanto em  $t=145$  dias pode ser observado um aumento significativo ( $p<0,05$ ) nesta concentração, fato que pode ser explicado pela leve oxidação dos sedimentos neste período

Na FIGURA 6.36 estão apresentados os gráficos de Mn, Fe e Pb dissolvidos nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento. Os demais elementos apresentaram muitos valores de concentração abaixo do LQ do método para a maioria dos períodos de incubação e por isso não foram graficamente representados, mas estão apresentados no APÊNDICE XX.

Em  $t=145$  dias, para os microcosmos-tratamento, foi obtido o valor mais elevado de concentração de Pb ( $0,0039 \text{ mg L}^{-1}$ ) na coluna de água. Entretanto, as análises estatísticas mostraram que não houve diferença significativa entre durante os 145 dias de incubação, e, em geral, não houve variação significativa entre as concentrações nos microcosmos-controle e tratamento.

O Fe apresentou a maioria dos valores de concentração na coluna de água abaixo do LQ. Entretanto, devido ao aumento da concentração deste elemento nas águas intersticiais, em  $t=5$  dias foram detectados os valores de  $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ , para o microcosmo-tratamento. As análises estatísticas evidenciaram que esses valores significativamente ( $p<0,05$ ) diferentes.

Assim como o Fe, o Mn apresentou um aumento significativo nos microcosmos-tratamento a partir de t=5 dias, também está relacionado com a oxidação de sulfetos, que aumentou a concentração nas águas intersticiais e conseqüentemente, nas amostras de coluna de água. Para os microcosmos-controle pode também ser observada uma diminuição significativa ( $p < 0,05$ ) na concentração ao longo do tempo, que também pode estar relacionada com a oxidação devido à difusão de oxigênio.

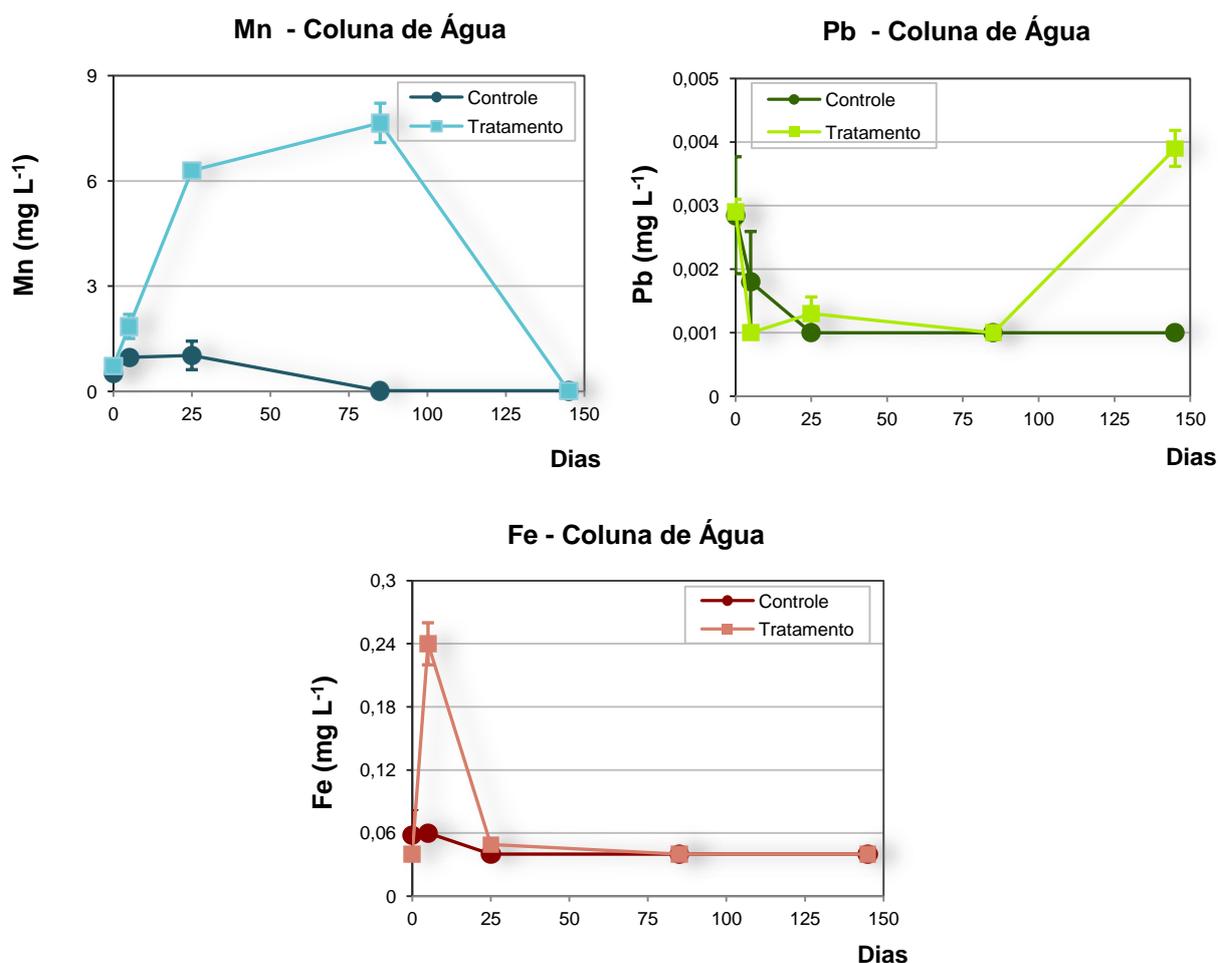


FIGURA 6.36 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

### 6.2.9 -Extração seqüencial seletiva (ESS) de metais das amostras de sedimento

As extrações seqüenciais seletivas das amostras de sedimento foram realizadas no Laboratório Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da *Université Laval-Quebec*, Canadá, realizadas sob a supervisão da Profa. Dra. Rosa

Galvez. O procedimento experimental empregado foi baseado no trabalho de GALVEZ-CLOUTIER (1995) e está escrito em detalhes no APÊNDICE XXI.

A ESS foi utilizada neste trabalho na avaliação das possíveis alterações, causadas pelo tratamento com nitrato de cálcio, na distribuição geoquímica dos metais nas amostras de sedimento. Nessa determinação foram utilizadas amostras de sedimento seco dos microcosmos-controle e tratamento, após 145 dias de experimento. Com base nos resultados obtidos de MES para essas amostras, os metais determinados na ESS foram o Cu e Zn, uma vez que os demais elementos apresentaram concentrações abaixo do LQ. Além destes o Fe também foi incluído nas análises de extração seqüencial, dada a sua importância frente à tecnologia de remediação proposta.

O método utilizado neste estudo permite a extração dos metais trocáveis, ligados ao carbonato, aos óxidos-hidróxidos, à fração orgânica e à fração residual. Os resultados ESS das amostras de sedimento utilizadas nos experimentos em microcosmos são mostrados na FIGURA 6.37.

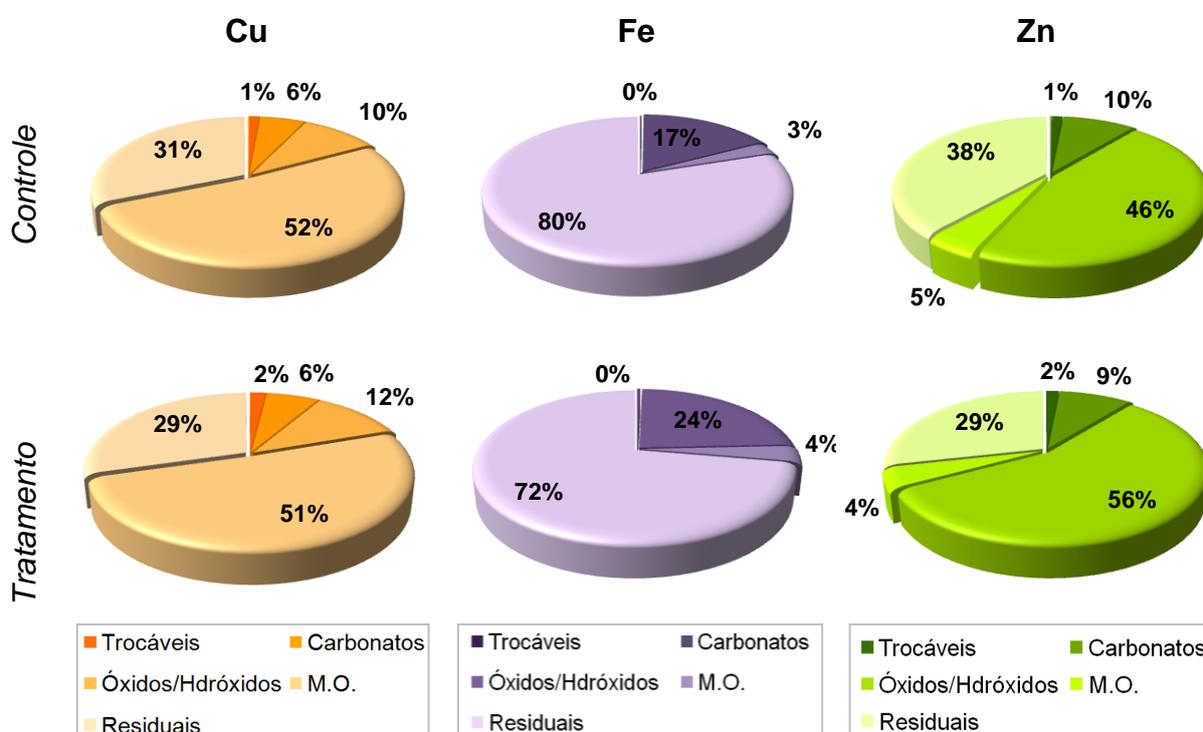


FIGURA 6.37 - Distribuição dos metais Fe, Cu e Zn nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

De acordo com os resultados obtidos a quantidade de Fe presente na frações trocáveis e ligado aos carbonatos foram extremamente baixas, estando

majoritariamente ligado as frações residuais. O tratamento com nitrato de cálcio alterou substancialmente a distribuição do Fe no sedimento. Devido à oxidação da amostra, a porcentagem de Fe ligado aos óxi-hidróxidos aumentou em 7%, em relação ao controle. Esse resultado é bastante interessante, uma vez que indica que a redução da concentração dos íons ortofosfato nas amostras de água dos microcosmos-tratamento é causada, principalmente, pela formação óxi-hidróxidos de Fe.

O mesmo pode ser observado para o Zn que apresentou um aumento de 11% na fração de óxi-hidróxidos, após o tratamento com nitrato. Esse fato explica o porquê as concentrações de MES-Zn não se alteraram após a oxidação dos sulfetos, uma vez que este elemento passou a se ligar a uma outra fase que também é facilmente extraída pelo HCl, utilizado na procedimento experimental de MES-SVA, mantendo assim seus valores constantes.

Assim como mostrado em alguns estudos (HULLEBUSCH *et al*, 2003; STONEA e DROPPOB, 1996) grande parte do Cu presente nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle está ligada a matéria orgânica dos sedimentos. O tratamento com nitrato não alterou esse quadro, fato que está de acordo com os resultados obtidos por COLZATO (2010), em que o tratamento com nitrato não alterou o teor de matéria orgânica dos sedimentos. Em geral, a aplicação de nitrato de cálcio não provocou uma grande modificação na distribuição de Cu. Entretanto, a oxidação dos sulfetos pode ter levado a um aumento (2%) do Cu na fração de óxi-hidróxidos, porcentagem que, apesar de pequena, pode ter sido suficiente para causar aumento nos valores de MES-Cu ao final do tratamento.

### **6.2.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) nas amostras de sedimento**

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios x (MEV-EDX) nas amostras de sedimento tratadas e não tratadas, no período de incubação de 145 dias, com o objetivo de avaliar as possíveis alterações geoquímicas das formas minerais originalmente presentes nas amostras de sedimento antes da aplicação de nitrato de cálcio.

Na FIGURA 6.38 são mostradas as micrografias eletrônicas de uma amostra de sedimento utilizada nos microcosmos-controle. Na foto A da FIGURA 6.38 é apresentada uma visão geral da amostra, em uma tentativa de mostrar as formações de FeS nos sedimento sem tratamento, que pode ser evidenciada pela presença de pontos fortemente brilhantes distribuídos por toda amostra. Uma visão mais detalhada da formação de FeS é apresentada na foto B, entretanto com base nessas análises não é possível especificar qual a forma mineral deste monossulfeto de ferro.

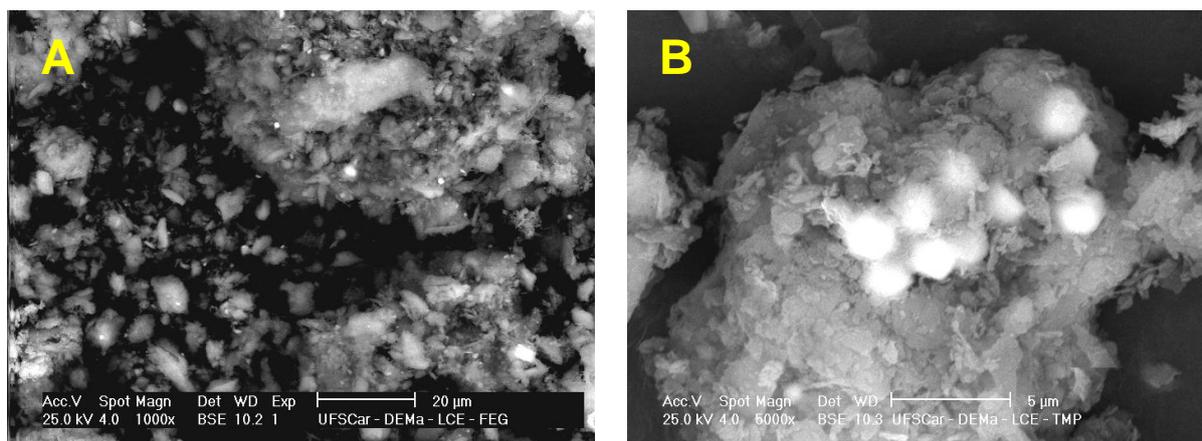


FIGURA 6.38 - Micrografias eletrônicas de uma amostra de sedimento utilizada nos microcosmos-controle.

A presença de FeS foi confirmada pelo espectro de energia dispersiva, apresentado na FIGURA 6.39, que apresenta informações sobre a composição elementar (GOLDSTEIN, 1994) da mesma formação mostrada na foto B da FIGURA 6.38. Além do FeS, é também possível notar a presença de aluminossilicatos característicos de amostras argilosas, como os sedimentos aqui estudados.

Para avaliar as alterações causadas pelo tratamento com nitrato de cálcio, foram também realizada MEV-EDX nas amostras de sedimento dos microcosmos-tratamento após 145 dias de incubação. Na FIGURA 6.40 estão apresentadas as micrografias obtidas para essas amostras.

Diferente das amostras controle, após 145 dias de tratamento não foi observada a presença de FeS. Na foto A da FIGURA 6.40 é apresentada uma varredura nos sedimentos tratados e a presença de pontos fortemente brilhantes distribuídos por toda amostra, dessa vez, é devido a presença de óxidos de ferro.

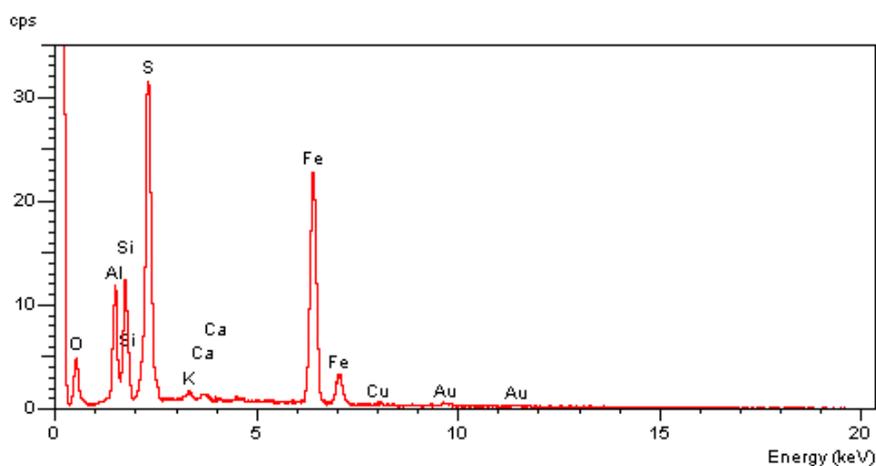


FIGURA 6.39 - Espectro de energia dispersiva da formação mostrada na foto B da FIGURA 6.38, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos-controle.

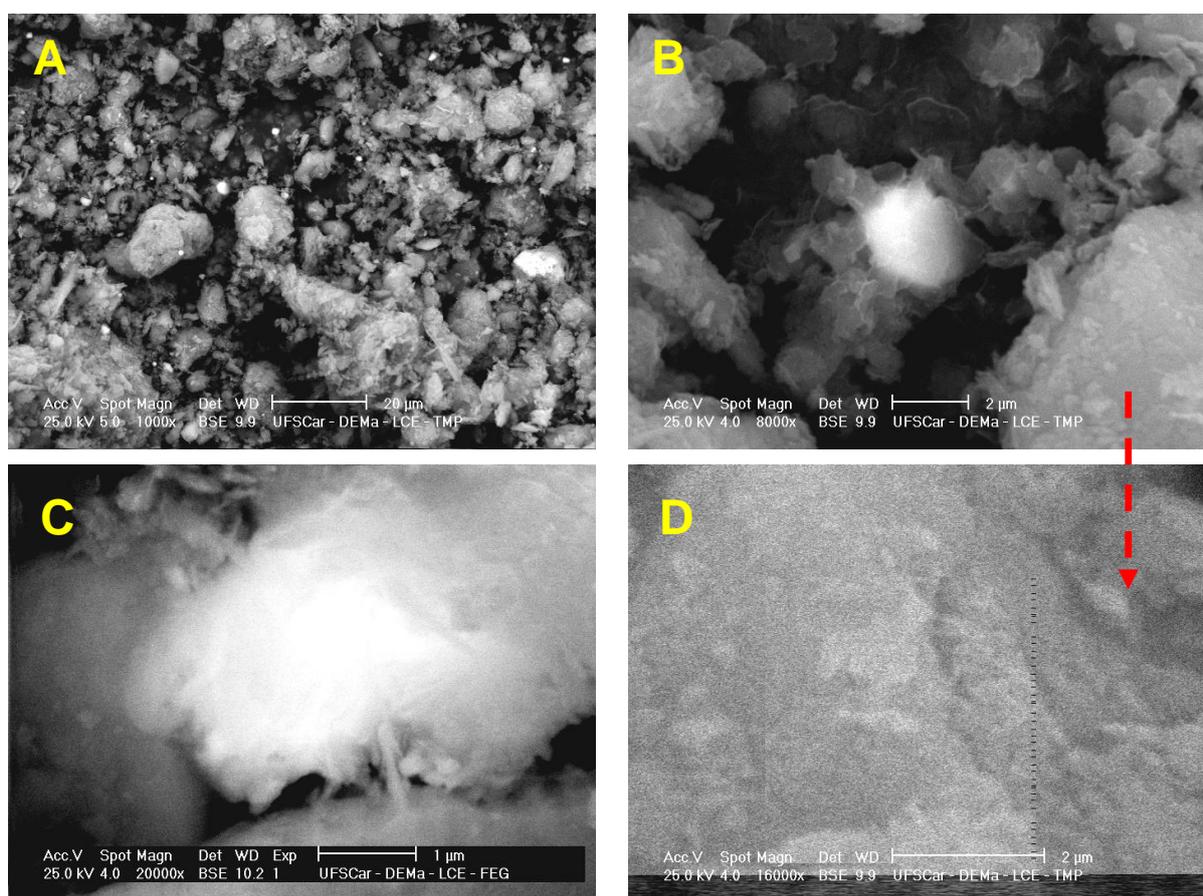


FIGURA 6.40 - Micrografias eletrônicas de uma amostra de sedimento utilizada nos ensaios em microcosmos após 145 dias de tratamento com nitrato de cálcio.

Nas fotos B e C da FIGURA 6.40 são apresentadas uma visão mais pontual desta formação, onde é possível observar um ponto central brilhante

referente aos óxidos de ferro, fato confirmado pelo espectro de energia dispersiva, apresentado na FIGURA 6.41.

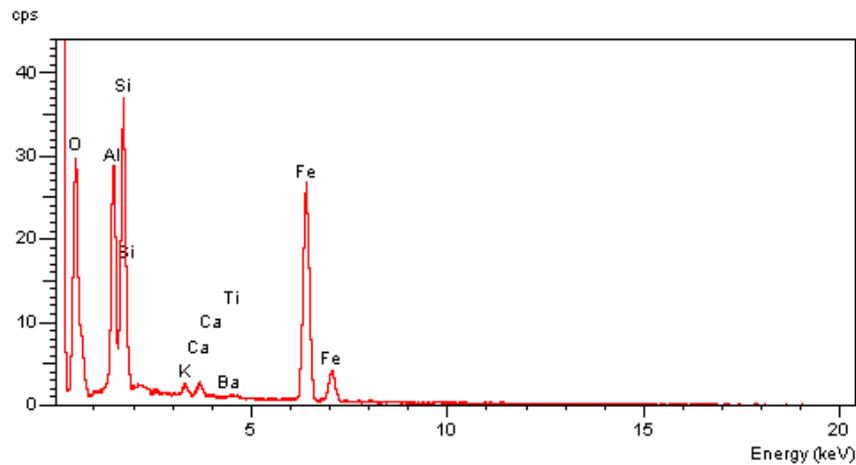


FIGURA 6.41 - Espectro de energia dispersiva da formação mostrada na foto C da FIGURA 6.40, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos, após 145 dias de tratamento com nitrato de cálcio.

Outro fato bastante interessante evidenciado pela MEV-EDX está relacionado com a estrutura localizada no canto inferior direito da foto B da FIGURA 6.40. Com uma aproximação mais detalhada, apresentada na foto D, e espectro de energia dispersiva (FIGURA 6.42), pode-se afirmar que está formação é de sulfato de cálcio, que foi formado devido as alta concentrações de sulfato que foram liberadas devido a oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos.

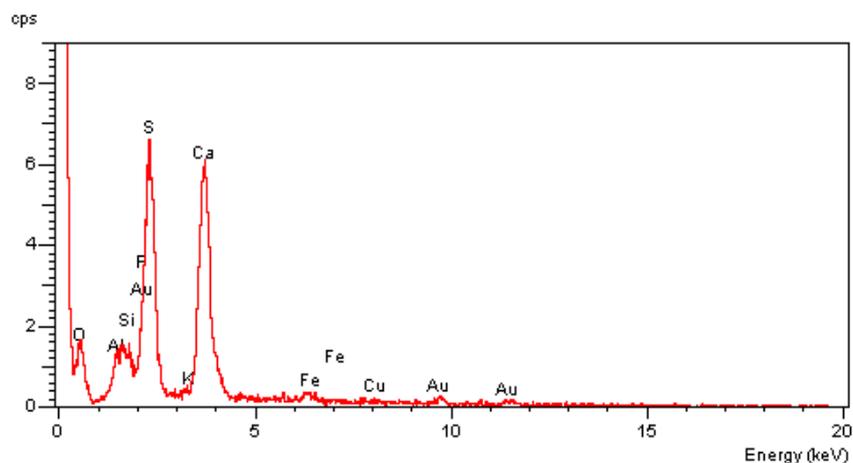


FIGURA 6.42 - Espectro de energia dispersiva da mesma formação mostrada na foto D da FIGURA 6.40, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos, após 145 dias de tratamento com nitrato de cálcio.

## 6.2.11 - Toxicidade das amostras de água e sedimento

Como mostrado na FIGURA 6.43, as amostras de coluna de água dos microcosmos-controle não apresentaram mortalidade para o organismo *C. silvestrii* em nenhum dos períodos de incubação avaliados. Para as amostras tratadas com nitrato de cálcio pode-se observar 100% de mortalidade para os organismos testados a partir de 25 dias de tratamento mantendo-se assim até 145 dias, evidenciando um forte efeito do tratamento de nitrato de cálcio sobre esses organismos.

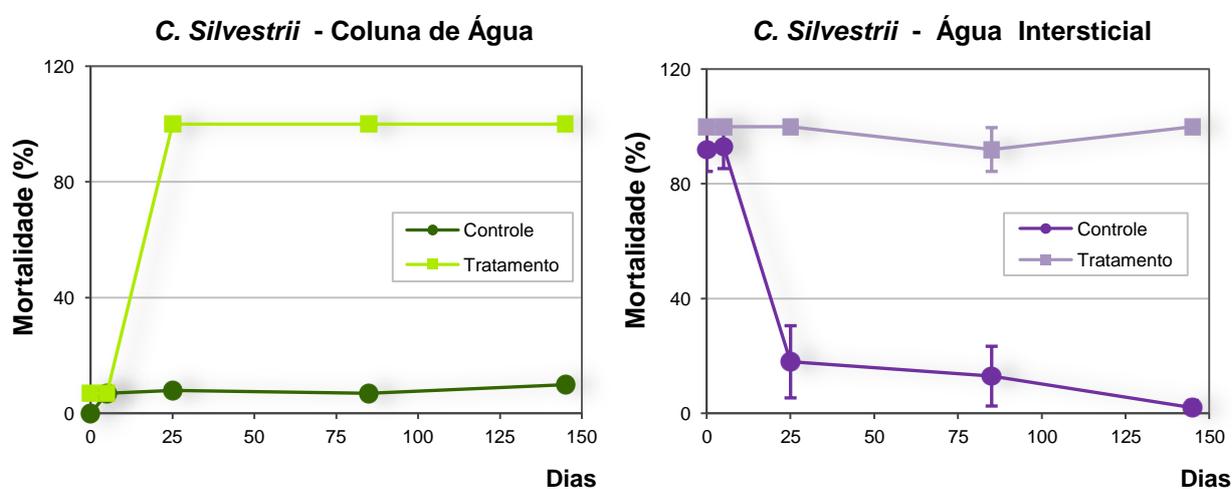


FIGURA 6.43 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo *C. silvestrii* utilizado nos testes de toxicidade água das amostras de coluna de água e intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Para as amostras de água que apresentaram porcentagem de mortalidade superior a 50%, foram calculados os valores de concentração efetiva média que causa efeito adverso a 50% dos organismos-teste (CE50). Como apresentado na TABELA 6.13, a coluna de água dos microcosmos-tratamento não apresentou toxicidade para os dois primeiros períodos de incubação. A partir daí, pode-se notar um valor de CE 50 de 33, % em  $t = 25$  dias, sendo que deste ponto até o final da incubação, os valores desse parâmetro aumentaram progressivamente, indicando uma diminuição da toxicidade nesse período.

TABELA 6.13 - Valores de CE50; 48h (%) do organismo *C. silvestrii* utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	CE50; 48h (%)			
	Controle	Intervalo de Confiança	Tratamento	Intervalo de Confiança
0	SE*	-	SE*	-
5	SE*	-	SE*	-
25	SE*	-	33,9	26 - 44,4
85	SE*	-	48,3	41,4 - 56,3
145	SE*	-	57,4	49,8 - 66,2

SE\*: Sem efeito tóxico

É de grande relevância registrar que esses resultados mostram a mesma distribuição que as concentrações de nitrato e nitrito na coluna de água, os quais apresentaram altos valores em t=85 dias (253 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> e 12,6 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>), mas que foi reduzida drasticamente reduzida em t=145 dias (87% N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e 99,8 N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

Com relação às águas intersticiais pode-se notar que os microcosmos-controle apresentaram porcentagem de mortalidade bastante elevadas em t=0 e t=5 dias (FIGURA 6.43). A partir deste período, a mortalidade de *C. silvestrii* passa a não ser significativa. Para os microcosmos-tratamento a mortalidade esteve sempre próxima de 100% em todos os períodos de incubação estudados.

Determinaram-se também os valores de CE50 para estas amostras. Como apresentado na TABELA 6.14, para os microcosmos-controle, pode-se observar uma diminuição gradativa da toxicidade presente nessas águas que, provavelmente, está relacionada com a presença de altas concentrações de N-amoniaco nos primeiros dias de ensaio. Para as amostras tratadas, mais uma vez, a presença de nitrato e nitrito parece ser a causa mais provável de toxicidade, uma vez que altas concentrações desses analitos foram determinadas nos primeiros dias de experimento, causando uma toxicidade extremamente elevada. Entretanto, após 145 dias de tratamento, houve um abatimento de 99% do nitrato e 90,6% do nitrito presente nas amostras, seguida de uma significativa diminuição da toxicidade. Como antes salientado, há razões para se acreditar que, se a incubação fosse levada a

tempos maiores do que 145 dias, a toxicidade dos sedimentos deveria mostrar percentuais de abatimento ainda maiores do que aquele aqui obtido.

TABELA 6.14 - Valores de CE50; 48h (%) do organismo *C. silvestrii* utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	CE50; 48h (%)			
	Controle	Intervalo de Confiança	Tratamento	Intervalo de Confiança
0	72,2	66,7 – 78,1	< 5	-
5	41,7	36,6 – 51,8	< 5	-
25	SE*	-	< 5	-
85	SE*	-	43,2	34,8 - 53,7
145	SE*	-	65,9	60 - 72

SE\*: Sem efeito tóxico

Para os testes realizados com *C. xanthus* nas amostras de sedimento, pode-se observar que os microcosmos-controle não apresentaram mortalidade significativa para este organismo em nenhum dos períodos de incubação estudados. Assim como para as águas, a toxicidade das amostras de sedimento também está relacionada com as altas concentrações de nitrato e nitrito presente nas águas intersticiais. Como mostrado na FIGURA 6.44 a porcentagem de mortalidade para os microcosmos-tratamento foi próxima de 100% até t=5 dias e a partir daí esses valores diminuíram consideravelmente, até que no último período de incubação (t=145 dias), a toxicidade foi totalmente abatida.

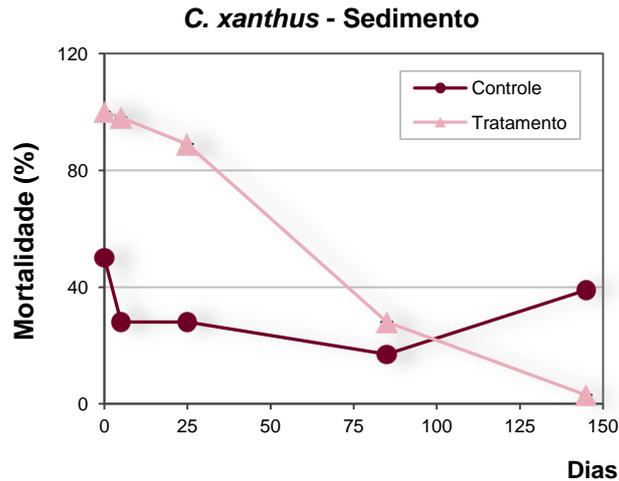


FIGURA 6.44 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo *C. xanthus* utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Assim como os resultados obtidos neste trabalho, os estudos realizados por JANKE (2008) e JANKE *et al.*, (IN PRESS) mostraram que o abatimento da toxicidade para *C. xanthus* nas amostras de sedimento tratados com nitrato de cálcio, é um indicativo de que esse compartimento, após restauração, poderiam suportar microfauna bentônica. Apesar da toxicidade das amostras de coluna de água e água intersticial não ter sido totalmente abatida, há uma forte tendência de diminuição ao longo do tratamento. Além disso, como já antes mencionado, baseado em todos os resultados obtidos neste estudo, pode-se supor que, se o período de incubação desses ensaios fossem superiores a 145 dias, as concentrações de nitrato e nitrito nessas amostras diminuiriam ainda mais e, conseqüentemente, não seria mais observada a toxicidade para o organismo *C. silvestrii* nos microcosmos-tratamento. Assim, considerando o abatimento total da toxicidade, a aplicação *in situ* desta tecnologia de remediação pode permitir, a longo prazo, o estabelecimento de uma fauna bentônica invertebrada característica de ambientes oxidados, e considerada aceitável do ponto de vista ecológico.

### 6.3 - Ensaios em microcosmos: Adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>

#### 6.3.1 - Ensaios preliminares em microcosmos

Foram realizados ensaios preliminares em microcosmos com objetivo de determinar as condições ideais de montagem, forma de aplicação do *Phoslock*<sup>TM</sup>,

tempo de duração dos experimentos e, além disso, avaliar, preliminarmente, a eficiência na retenção dos íons ortofosfato.

Os experimentos realizados com o *Phoslock*<sup>TM</sup> tiveram orientações técnicas da gerente Sarah Groves, da empresa *Phoslock Water Solution Ltda* em Sidnei-Austrália, e Tiago F. Ferreira, representante da empresa no Brasil, sobre a forma de aplicação e quantidade do produto a ser aplicado.

A quantidade *Phoslock*<sup>TM</sup> necessária foi calculada com base na concentração de ortofosfato presente nas amostras de água da interface sedimento-coluna de água e água intersticial dos sedimentos, coletados no ponto P2 da Represa Ibirité. Dessa forma, à cada microcosmo-tratamento foi adicionado 200 mg de *Phoslock*<sup>TM</sup>. Esses experimentos tiveram duração total de 720 horas de incubação, nos quais foram determinados nove períodos de abertura de microcosmos, em que os microcosmos eram desmontados para realização das análises químicas nas amostras de coluna de água, água intersticial e sedimentos.

Em termos gerais, nesses experimentos, foi possível observar que a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> causou alteração apenas nas concentrações de ortofosfato, OD e turbidez nas amostras de coluna de água. Os demais analitos e matrizes não apresentaram nenhuma alteração significativa. Os resultados obtidos mostraram que a redução de ortofosfato na coluna de água desses microcosmos foi inferior a 75%, indicando que as quantidades testadas não eram suficientes na retenção dos íons ortofosfato.

Esses resultados preliminares foram usados para conduzir a elaboração de ensaios definitivos, em que também foi considerado o estoque de P biodisponível dos sedimentos. Sendo assim, a quantidade de *Phoslock*<sup>TM</sup> aplicada aumentou para aproximadamente 13 g por microcosmo-tratamento. A duração total desses experimentos definitivos foi de 984 horas ou 41 dias de incubação com monitoramento da coluna de água nos tempos: t= 0, 6, 12, 24, 48, 144, 280, 360, 480, 600, 720, 840, 984 horas e desmontagem total em t=0 e t=984 horas, para realização de análises nos sedimentos e águas intersticiais. Assim, os resultados abaixo apresentados são referentes às análises químicas e ecotoxicológicas realizadas nesses experimentos.

### 6.3.2 - Variáveis físico-químicas

Na FIGURA 6.45 estão apresentadas as fotos dos microcosmos-controle e tratamento em cada um dos períodos de incubação estudados. Os microcosmos tratados com *Phoslock*<sup>TM</sup> apresentaram uma camada de aproximadamente 2 mm de produto sobre os sedimentos logo no momento da aplicação. Após a sedimentação total da suspensão de *Phoslock*<sup>TM</sup> aplicada essa camada aumentou para cerca de 5 mm. As características anóxicas dos sedimentos foram mantidas durante o experimento. Entretanto, foi possível notar a formação de uma fina (aproximadamente 2 mm) camada oxidada nos sedimentos dos microcosmos-controle em t=984 horas, devido à difusão de oxigênio nos sistemas montados.

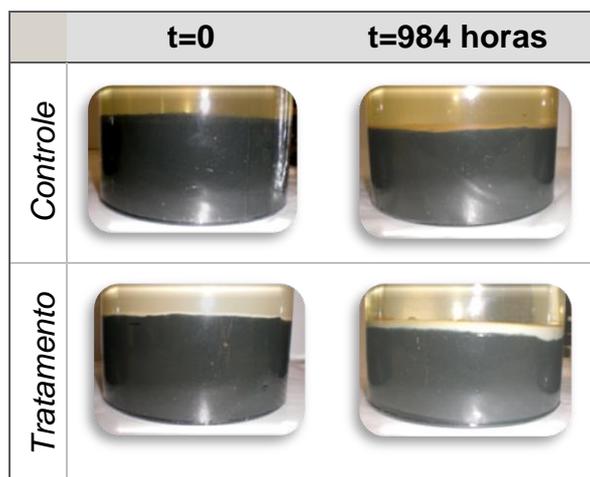


FIGURA 6.45 - Foto dos microcosmos-controle e tratados com *Phoslock*<sup>TM</sup> durante o período de incubação de 984 horas.

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 6.45, os valores de pH mantiveram-se constantes e próximos da neutralidade, tanto para os microcosmos-controle, variando entre 6 e 6,7, quanto para os de tratamento, que variaram entre 5,8 e 6,8. As análises estatísticas mostraram o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> não influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) nos valores de pH das amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento e, também, que não houve variação ( $p < 0,05$ ) entre esses valores durante as 984 horas.

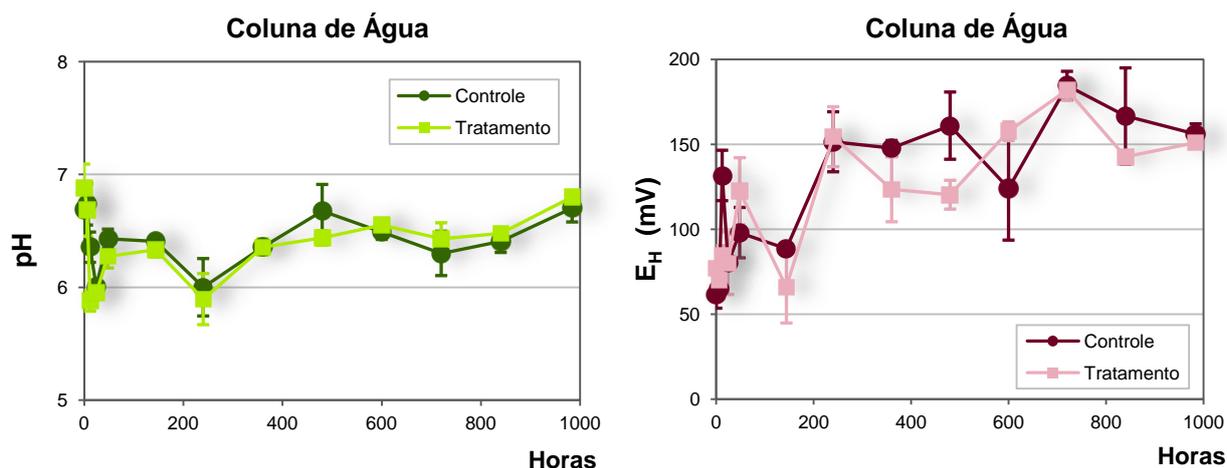


FIGURA 6.46 - Valores de potencial redox e pH determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>

As mesmas considerações podem ser feitas para as amostras de água intersticial, que não apresentaram variações estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ) entre o controle e tratamento nos períodos avaliados (TABELA 6.15)

Os valores de potencial redox determinado nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle variaram entre 61,5 e 166,7 mV e para o tratamento esta variação foi de 66 à 182 mV. Como mostrado na FIGURA 6.45, a aplicação do *Phoslock*<sup>TM</sup> não alterou significativamente ( $p < 0,05$ ) o potencial redox microcosmos-tratamento, em relação ao controle. Entretanto, a partir de  $t = 240$  h, foi possível notar um aumento nesses valores, tanto para o controle quanto para o tratamento, que pode ser atribuído as consecutivas aberturas dos microcosmos para a amostragem de alíquotas de água. O mesmo comportamento pôde ser observado para as amostras de água intersticial dos sedimentos.

TABELA 6.15 - Potencial redox e pH determinados nas amostras de água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	pH - Água Intersticial				E <sub>H</sub> (mV) - Água Intersticial			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	7,34	0,1	6,97	0,1	-91,6	5,6	-85,0	4,1
984	7,02	0,1	7,05	0,08	-93,3	5,2	-80,1	3,8

Assim como para as demais matrizes estudadas, os valores de pH e potencial redox dos sedimentos para os microcosmos-controle e tratamento não

sofreram alterações estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) nas amostras de sedimento, mantendo-se constantes durante as 984 horas de ensaio (TABELA 6.16).

TABELA 6.16 - Potencial redox e pH determinados nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	pH - <i>Sedimento</i>				$E_H$ (mV) - <i>Sedimento</i>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	7,26	0,10	7,40	0,06	-167,0	2,0	-145,7	14,4
984	6,92	0,10	6,95	0,21	-194,0	7,8	-190,0	6,1

Em  $t=0$ , os valores de turbidez obtidos nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle foram bastante elevado (47,2 NTU), devido a própria montagem dos microcosmos. Para os microcosmos tratados com *Phoslock*<sup>TM</sup>, essa variável apresentou um valor ainda maior, próximo de 150 NTU, devido a aplicação da suspensão de produto (FIGURA 6.47). Apenas 6 horas após a aplicação do produto, esse valor diminuiu consideravelmente, chegando a 37 NTU, apresentando 75% de redução em relação a  $t=0$ .

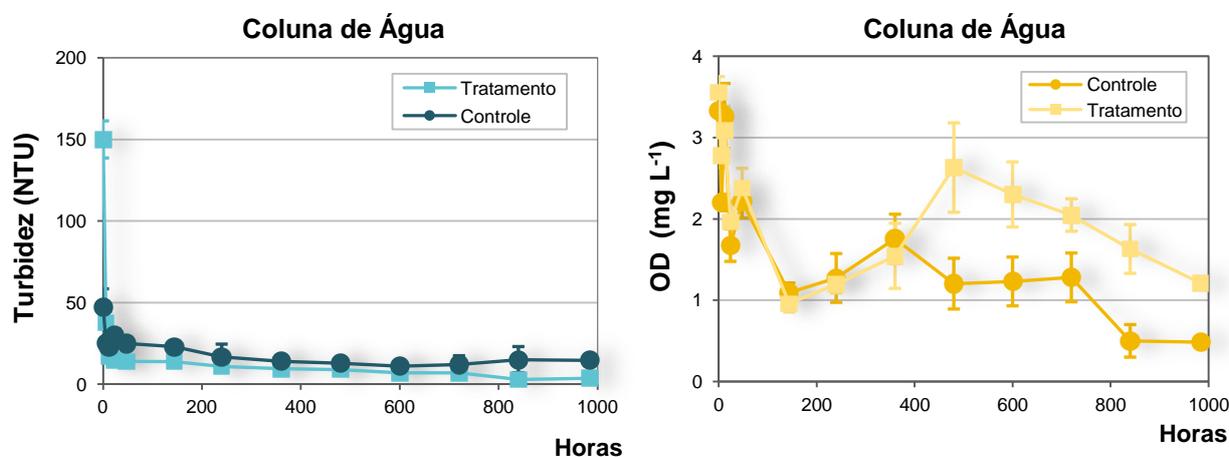


FIGURA 6.47 - Valores de potencial turbidez (NTU) e OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Ao longo do período de incubação os valores de turbidez, tanto nos microcosmos-controle quanto tratamento, diminuíram drasticamente devido a sedimentação das partículas em suspensão. Segundo as análises estatísticas a partir de  $t=12$  horas, até o final do experimento, a turbidez das amostras de coluna de água tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup> foi significativamente inferior ( $p < 0,05$ ) aos valores obtidos nos microcosmos-controle (FIGURA 6.48).



FIGURA 6.48 - Microcosmos-controle e tratamento (*Phoslock*<sup>TM</sup>) após 984 horas de incubação.

Na FIGURA 6.47 são apresentados os valores de concentração de oxigênio dissolvido determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento. As concentrações de OD mais elevadas foram determinadas logo nas primeiras horas de experimento, devido toda manipulação das amostras de água utilizadas na montagem dos microcosmos. Os valores de OD variaram entre 0,48 e 3,32 mg L<sup>-1</sup> nos microcosmos-controle e entre 3,56 e 0,96 mg L<sup>-1</sup> para os de tratamento.

Até t=360 horas, as concentrações de OD, entre controle e tratamento, mantiveram-se próximas entre si, mas a partir deste período, houve, estatisticamente, um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) nos valores de concentração de OD determinada nas amostras tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup>. Fato similar foi relatado observado em Lago Silbersee da Alemanha, onde após a aplicação do produto foi observada uma diminuição na concentração de fósforo e também redução da atividade microbiana, levando a um aumento na concentração de OD (Institut Dr. Nowak, 2008).

### 6.3.3 - Determinação de nutrientes

Além das variáveis físico-químicas, as concentrações de ortofosfato presente nas amostras de coluna de água também foram monitoradas em todos os períodos de incubação.

Os valores de concentração de ortofosfato na coluna de água variaram entre e para o controle 30,7 e 11,1 µg L<sup>-1</sup> entre <2,5 e 7,4 µg L<sup>-1</sup> para o tratamento.

As análises estatísticas evidenciaram que houve uma diminuição significativa ( $p < 0,05$ ) nas concentrações de ortofosfato nos microcosmos-controle durante as 984 horas de incubação. Este fato pode estar relacionado com o aumento observado nos valores de potencial redox nos microcosmos-controle, indicando uma possível oxidação da amostra que leva a remoção do P através da precipitação ou adsorção dos/nos compostos dos Fe e Mn, segundo o mecanismo anteriormente citado.

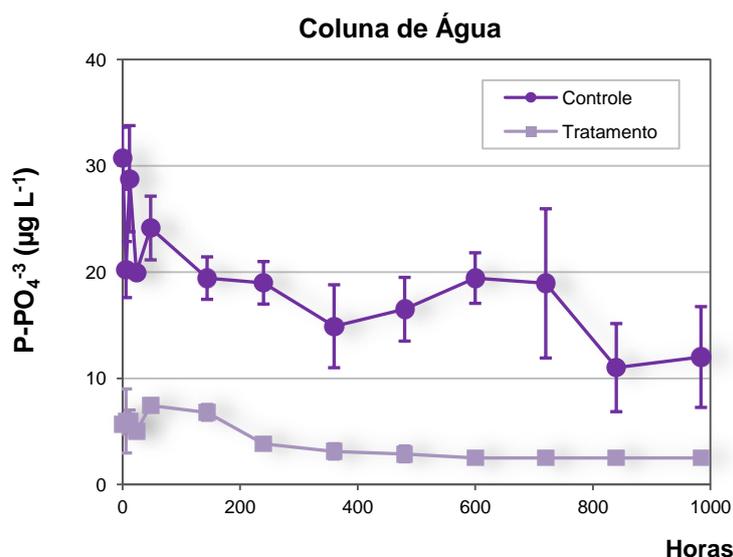


FIGURA 6.49 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de ortofosfato determinado nas amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Como pode ser observado na FIGURA 6.49, logo no momento da aplicação do produto, foi possível observar uma diminuição nos valores de ortofosfato obtidos no controle e tratamento. Em  $t=0$ , a concentração de ortofosfato nas amostras tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup> foi de  $5,6 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que para as do controle, o valor obtido foi de  $30,7 \mu\text{g L}^{-1}$ , o que resulta em um expressivo abatimento de cerca de 82%. Após 600 horas de incubação os valores de ortofosfato atingiram valores abaixo do LQ do método.

Como mostrado na TABELA 6.17, logo em  $t=0$  foi possível observar uma redução significativa nas concentrações de ortofosfato nas águas intersticiais dos sedimentos dos microcosmos-tratamento em relação ao controle. Após 984 horas de experimento o abatimento obtido foi de 69%. Novamente, foi possível notar estatisticamente ( $p < 0,05$ ), uma importante diminuição nas concentrações de ortofosfato nos microcosmos-controle.

TABELA 6.17 - Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de ortofosfato determinado nas amostras de água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) - <i>Água Intersticial</i>			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	24,51	4,07	11,31	2,93
984	18,47	1,45	6,63	0,21

Como apresentado na TABELA 6.18, as concentrações de P total nas amostras de coluna de água dos microcosmos-tratamento foram inferiores aos valores obtidos nas do controle. Assim como para o ortofosfato, logo em t=0, pode-se observar uma redução de aproximadamente 84% nas amostras tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup>, em relação ao controle.

Além disso, pode-se observar uma redução estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), das concentrações de P total ao longo do experimento para os microcosmos-controle (TABELA 6.18), que pode estar relacionada a ressuspensão das partículas de sedimento durante da montagem dos microcosmos (t=0), uma vez que a análise de P total inclui o particulado suspenso (amostras não filtradas). Desta forma, após 984 horas de incubação, quando grande parte das partículas em suspensão já estava sedimentada, os valores de P total nas amostras de coluna de água diminuíram cerca de 67% nos microcosmos-controle.

Para as amostras de água intersticial não foi observada variação estatística ( $p < 0,05$ ) entre os valores de P total determinados em t=0 e t=984 horas para os microcosmos-controle. Já as amostras tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup>, apresentaram valores significativamente inferiores ( $p < 0,05$ ) àqueles obtidos nos controles, principalmente em t=984 horas, onde a redução foi de aproximadamente 31%, em relação ao controle do mesmo período.

TABELA 6.18 - Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de P total nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	P total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) - <i>Coluna de Água</i>				P total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) - <i>Água Intersticial</i>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	226,7	1,2	36,4	1,9	518,1	23,1	497,3	30,4
984	75,4	3,6	23,5	3,8	487,6	19,1	366,9	21,4

Como pode ser observado na TABELA 6.19, não houve variação significativa ( $p < 0,05$ ) entre os valores de concentração de P total dos sedimentos obtidos nos microcosmos-controle e tratamento, evidenciando que o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> não alterou a quantidade de P total presente nas amostras de sedimento. O mesmo pode ser observado para o P biodisponível determinados nas amostras de sedimento, cujos valores mantiveram-se ( $p < 0,05$ ) constantes durante as 984 horas de experimento.

TABELA 6.19 - Concentração ( $\text{g kg}^{-1}$ ) de P total e P biodisponível nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	P total ( $\text{g kg}^{-1}$ )				P biodisponível ( $\text{g kg}^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	1,03	0,10	0,93	0,02	0,38	0,01	0,39	0,01
984	0,99	0,05	0,90	0,03	0,42	0,01	0,43	0,04

Determinaram-se, também, as concentrações de nitrogênio inorgânico dissolvido nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento, no período inicial e final do experimento. Como pode ser observado na TABELA 6.20, somente alguns valores de nitrato e nitrito ficaram acima do LQ nas amostras de coluna de água e água intersticial.

Com relação à concentração de N-amoniaco nas amostras de coluna de água e água intersticial, pode-se notar que o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>, não alterou ( $p < 0,05$ ) os valores deste analito durante as 984 horas de incubação. Entretanto, de acordo com a TABELA 6.20, foi possível observar que as concentrações de N-amoniaco nas águas intersticiais diminuíram significativamente ( $p < 0,05$ ) ao longo dos experimentos. Assim como já mencionado nos ensaios com adição de nitrato de cálcio, postula-se que este resultado pode estar relacionado com a perda de amônia por volatilização, dada a limitação do estoque de N-amoniaco no sistema.

TABELA 6.20 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de nitrogênio inorgânico dissolvido (nitrato, nitrito e N-amoniaco) nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) - Coluna de Água</b>				<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<0,5	-	<0,5	-	1,39	0,68	<0,5	-
84	0,92	0,16	0,92	0,16	<0,5	-	<0,5	-
Horas	<b>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) - Coluna de Água</b>				<b>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<0,5	-	<0,5	-	<0,5	-	<0,5	-
984	<0,5	-	<0,5	-	0,90	0,48	<0,5	-
Horas	<b>N-amoniaco (mg L<sup>-1</sup>) - Coluna de Água</b>				<b>N-amoniaco (mg L<sup>-1</sup>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	3,11	0,11	3,18	0,09	13,32	0,43	12,45	0,33
984	3,91	0,32	4,75	0,55	7,35	0,86	7,56	0,66

As concentrações de N total obtidas nas amostras de água apresentaram um perfil bastante próximo daqueles obtidos nas análises de N-amoniaco, como mostrado na TABELA 6.21, apresentando uma diminuição da concentração de N total nas águas intersticiais após 984 horas de incubação. Esses resultados indicam que o N-amoniaco é a principal forma de nitrogênio presente nos microcosmos estudados.

TABELA 6.21 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de N total nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	<b>N total (mg L<sup>-1</sup>) - Coluna de Água</b>				<b>N total (mg L<sup>-1</sup>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	3,01	0,22	2,95	0,13	10,41	1,07	11,63	0,22
984	4,34	0,60	4,81	0,45	6,92	0,92	7,24	0,76

As concentrações de sulfato presente na coluna de água permaneceram sem alterações estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) durante o experimento. Como mostrado na TABELA 6.22, em t=984 horas houve um aumento da concentração de sulfato nas águas intersticiais evidenciando uma leve oxidação na camada superficial dos sedimentos dos microcosmos estudados. Entretanto, este fato não foi observado para as amostras tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup>.

TABELA 6.22 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de sulfato nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	$\text{SO}_4^{-2}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) - Coluna de Água				$\text{SO}_4^{-2}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) - Água Intersticial			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	25,3	0,4	23,9	0,4	<8,86	-	<8,86	-
984	28,7	3,0	21,9	1,7	14,8	2,2	<8,86	-

De acordo com a TABELA 6.23, é possível observar, estatisticamente, que os valores de COD presentes nas amostras de coluna de água e água intersticial também não apresentaram diferenças estatísticas devido tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>, mantendo-se constantes durante todo experimento.

TABELA 6.23 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de COD nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) - Coluna de Água				COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) - Água Intersticial			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	6,92	0,38	5,86	1,32	15,24	0,64	12,81	1,30
984	5,14	0,60	5,50	0,32	11,85	2,23	11,42	2,86

Com relação à determinação de Fe(II) nas amostras de coluna de água e água intersticial, todos os valores obtidos estiveram abaixo do LQ do método em todos os períodos de incubação avaliados (TABELA 6.24).

TABELA 6.24 - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Fe (II) nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	Fe (II) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) - Coluna de Água				Fe (II) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) - Água Intersticial			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<0,06	-	<0,06	-	<0,06	-	<0,06	-
984	<0,06	-	<0,06	-	<0,06	-	<0,06	-

Para as amostras de sedimentos foram determinados as porcentagens de C, N e S totais nos microcosmos-controle e tratamento (TABELA 6.25). Apesar de haver algumas variações entre esses valores entre t=0 e t=984 horas, mais uma vez as análises estatísticas mostraram que não houve alteração significativa ( $p < 0,05$ ) entre os valores desses analitos obtidos nos microcosmos-controle e tratamento.

TABELA 6.25 - Porcentagem (%) de C, N e S totais nas amostras de coluna de água e água intersticial dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	C total (%)			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	3,36	0,04	3,14	0,02
984	3,02	0,13	2,89	0,03
Horas	N total (%)			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	0,58	0,03	0,4	0,01
984	0,49	0,06	0 45	0,04
Horas	S total (%)			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	1,5	0,02	1,40	0,06
984	1,35	0,15	1,27	0,09

#### 6.3.4 - Compostos orgânicos nas amostras de sedimento

Como mostrado na TABELA 6.26, as concentrações de HPA nos microcosmos-tratamento não foram muito diferentes daquelas encontradas no controle. Muitos HPA (acenaftaleno, acenafteno, fluoreno e antraceno) apresentaram valores abaixo do LQ do método nos períodos estudados. As análises estatísticas mostraram que os valores de HPA totais no controle foram inferiores ( $p < 0,05$ ) aos valores obtidos nos microcosmos-tratamento, apesar disso, acredita-se que essa variação possa ser explicada pela heterogeneidade das amostras ambientais e que, portanto, não seria causada pela aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Assim como nos ensaios com aplicação de nitrato de cálcio, os valores individuais de HPA não apresentaram violações dos VGQS aplicados, em nenhum os períodos estudados, tanto para o controle quanto para o tratamento.

TABELA 6.26 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de HPA nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Compostos	HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) – t =0				HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) – t =984 horas			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
<i>Naftaleno</i>	<5,14	-	6,33	0,88	<5,14	-	6,54	1,33
<i>Acenaftaleno</i>	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-
<i>Acenafteno</i>	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-
<i>Fluoreno</i>	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-
<i>Fenantreno</i>	5,12	0,77	6,12	0,71	4,36	0,34	7,63	0,71
<i>Antraceno</i>	<6	-	<6	-	<6	-	<6	-
<i>Fluoranteno</i>	<9,91	-	<9,91	-	<9,91	-	10,62	0,45
<i>Pireno</i>	11,15	1,49	15,95	1,36	11,56	2,36	18,30	2,99
<i>Benzo(a)antraceno</i>	4,69	0,82	5,45	1,16	4,73	0,49	7,45	0,18
<i>Criseno</i>	7,88	0,81	9,90	1,76	7,13	1,45	16,42	0,16
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	3,67	0,12	4,99	1,04	3,84	0,71	6,19	5,69
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	6,49	0,70	7,66	0,34	6,04	0,15	9,29	6,05
<i>Benzo(a)pireno</i>	13,33	0,76	18,25	1,68	14,38	3,08	20,14	1,57
<i>Indeno(1,2,3-cd)pireno</i>	6,45	0,36	7,15	1,05	6,10	1,01	8,68	2,11
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	8,70	0,95	10,14	1,08	9,09	1,02	11,59	0,63
<i>Benzo(g,h,i)perileno</i>	7,49	0,21	8,65	0,75	7,52	0,59	11,04	2,05
<b>TOTAL</b>	<b>111,52</b>	<b>6,84</b>	<b>133,28</b>	<b>6,40</b>	<b>109,64</b>	<b>5,28</b>	<b>155,88</b>	<b>0,14</b>

Como pode ser observado na TABELA 6.27 não houve uma alteração estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) nos valores de concentração de alcanos presentes nos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento, durante 984 horas de experimento. O tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> também não alterou as concentrações de alcanos totais, que se mantiveram próximas aos valores obtidos no controle.

TABELA 6.27 - Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de alcanos nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Compostos	Alcanos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) – t =0				Alcanos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) – t =984 horas			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	59,2	8,8	64,9	0,5	59,8	7,7	69,8	26,4
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	51,3	8,8	58,0	10,5	66,4	23,6	50,7	15,4
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	165,9	32,8	251,8	55,3	211,7	18,5	195,7	106,6
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	527,2	101,1	427,6	68,4	463,1	81,8	365,5	146,4
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	156,6	4,3	173,5	26,7	129,8	21,7	189,8	48,5
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	1130,5	230,4	1181,3	87,7	770,1	434,4	1527,5	445,7
Pristano	145,2	115,2	115,2	115,4	37,6	4,8	105,6	11,4
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	283,6	20,3	283,6	3,4	211,1	40,3	436,2	61,9
Fitano	305,9	45,7	285,5	9,4	217,7	62,7	478,0	87,5
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	511,6	106,4	569,6	67,4	401,5	26,6	813,2	74,5
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	290,4	36,8	199,3	8,5	221,4	32,9	674,5	320,6
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	395,6	123,1	414,3	23,6	305,2	116,0	721,6	145,0
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	306,0	4,3	314,8	2,1	375,3	157,1	562,0	180,5
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	566,7	103,8	274,5	1,8	310,2	63,8	587,4	78,7
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	500,8	131,8	406,4	53,1	404,6	49,1	767,3	183,0
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	366,5	122,9	382,8	41,8	445,0	96,1	679,9	130,9
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	714,0	152,1	490,1	119,5	422,6	81,8	984,9	119,7
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	1026,2	362,9	555,3	109,1	701,5	139,0	1192,0	169,2
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	584,9	116,4	354,6	129,9	421,0	130,9	918,1	314,3
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	1034,7	302,2	455,3	124,2	639,7	355,4	1435,5	198,7
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	620,0	77,9	408,1	68,5	400,3	115,2	785,4	309,2
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	1140,4	130,4	584,4	170,1	558,5	76,0	978,5	171,5
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	743,2	36,2	499,0	0,9	477,1	57,6	825,8	166,9
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	678,7	178,6	402,1	104,9	369,3	106,2	678,2	208,6
<i>n</i> -C <sub>34</sub>	1160,4	101,0	637,7	98,2	584,0	315,8	613,0	370,1
<i>n</i> -C <sub>35</sub>	754,5	167,4	491,6	133,3	401,5	45,4	924,2	318,6
<i>n</i> -C <sub>36</sub>	1668,9	123,5	1094,3	111,0	496,1	22,8	1280,4	178,1
<i>n</i> -C <sub>37</sub>	160,3	5,5	318,3	172,9	147,4	26,7	479,7	241,2
<i>n</i> -C <sub>38</sub>	164,7	19,7	210,3	31,6	169,8	26,0	442,8	135,0
<i>n</i> -C <sub>39</sub>	209,5	1,7	250,7	6,7	125,2	110,2	363,5	159,7
<i>n</i> -C <sub>40</sub>	398,0	18,0	364,4	21,0	364,4	173,8	375,4	209,9
<b>TOTAL</b>	<b>16556,7</b>	<b>3692,7</b>	<b>12276,0</b>	<b>886,5</b>	<b>10644,9</b>	<b>1972,1</b>	<b>20568,9</b>	<b>3578,0</b>

### 6.3.5 - SVA e MES das amostras de sedimento

Os valores de SVA determinados nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento mantiveram-se próximos, como apresentado na TABELA 6.28, não havendo alterações estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) para essas amostras, durante as 984 horas de incubação.

TABELA 6.28 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de SVA e MES nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	SVA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				$\Sigma$ MES ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	8587,5	47,3	8255,3	57,0	77,6	9,2	75,9	8,1
984	9239,8	83,5	8511,6	41,3	47,3	2,9	62,6	8,7

De acordo com as análises estatísticas empregadas, os valores de somatório de MES nos microcosmos-tratamento e no controle  $t=0$  não apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ). Entretanto, o controle em  $t=984$  horas, foi considerado estatisticamente diferente dos demais, fato que também pode ser explicado pela heterogeneidade das amostras de sedimento.

Nas amostras de sedimentos analisadas, os valores de MES de Ag, Cd, Ni e Pb ficaram abaixo do LQ do método em todos os períodos de incubação, tanto para as amostras controle quanto tratamento. Portanto os resultados do somatório de MES foram influenciados apenas pelas concentrações de Cu e Zn. Como mostrado na TABELA 6.29, os microcosmos-controle em  $t=984$  horas, apresentaram os mais baixos valores de concentração de Cu e Zn, sendo significativamente diferente ( $p < 0,05$ ) dos demais valores determinados nas amostras de sedimento.

TABELA 6.29 - Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de MES-Cu e MES-Zn nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	MES-Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				MES-Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	40,9	1,3	39,9	2,4	36,6	3,2	36,1	7,2
984	28,3	0,1	37,2	1,0	18,9	2,9	25,4	9,7

Na TABELA 6.30 são apresentados os resultados do VGQS (USEPA, 2000) para MES analisados, através da comparação entre o somatório da concentração desses metais e a concentração de SVA.

TABELA 6.30 - Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) da diferença  $\sum[\text{MES}] - [\text{SVA}]$  para as amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	$\sum\text{MES} - \text{SVA} (\mu\text{mol g}^{-1})$	
	Controle	Tratamento
0	-263,7	-263,7
984	-255,9	-287,7

Segundo esses VGQS, a toxicidade aos organismos bentônicos tipicamente não é manifestada quando há um excesso de SVA nos sedimentos (DI TORO *et al.*, 1990), assim para os microcosmos estudados os valores de  $\sum\text{MES} - \text{SVA}$  foram negativos em ambos os períodos de incubação (t=0 e t=984 horas), não sendo esperada a manifestação da toxicidade devido à presença de metais (Cu e Zn).

### 6.3.6 - Metais nas amostras de água e sedimento

Na TABELA 6.31 são apresentadas as concentrações dos elementos potencialmente biodisponíveis analisados nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento. É possível notar que para nenhum dos analitos estudados houve variação estatística ( $p < 0,05$ ) durante as 984 horas de incubação, e nem diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as concentrações nos microcosmos-controle e tratamento.

A única exceção foi o La, cuja concentração nos microcosmos-tratamento aumentou drasticamente, em relação ao controle, logo no momento da aplicação do *Phoslock*<sup>TM</sup>. Após 984 horas o houve um aumento significativo na concentração de La em relação a t=0, fato que está relacionado com a sedimentação das partículas do produto que estavam em suspensão.

TABELA 6.31 - Resultados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de metais nas amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	Al ( $\text{mg kg}^{-1}$ )				Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	70194,5	1009,8	69081,9	2906,7	<b>105,1</b>	0,9	<b>108,0</b>	0,8
984	65871,2	1817,5	64967,7	4091,6	<b>119,0</b>	1,2	<b>21,6</b>	0,8
Horas	Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ )				Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratament	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	52653,7	415,8	50467,4	366,7	675,2	11,2	650,2	7,9
984	58663,7	1163,9	54011,4	394,4	741,4	39,4	663,2	10,1
Horas	Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ )				Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<b>31,4</b>	1,4	<b>28,9</b>	2,6	<b>36,7</b>	4,3	<b>36,6</b>	3,0
984	<b>33,8</b>	1,1	<b>32,3</b>	2,6	<b>38,2</b>	1,8	34,4	5,4
Horas	Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )				La ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	83,6	0,6	81,2	2,3	51,7	1,1	2606,6	186,7
984	89,8	0,6	89,1	2,6	45,5	0,2	2995,8	391,6

Em laranja: valores acima de TEL

Assim como mostrado nos resultados dos ensaios em microcosmos com adição de nitrato de cálcio, os valores de concentração de Ni, Pb e Cu determinadas nos ensaios com *Phoslock*<sup>TM</sup> também apresentaram violações dos VGQS aplicados (BURTON, 2002), tanto para o controle quanto para o tratamento, em quase todos os períodos estudados, evidenciando que o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> não causou alteração nas concentrações desses metais.

Para as amostras de coluna de água e água intersticial dos sedimentos a maioria dos metais analisados (Al, Cu, Ni, Pb) apresentou valores de concentração abaixo do LQ do método. Somente os metais Fe, Mn foram detectados em todas as amostras analisadas. Na TABELA 6.32 estão apresentados as concentrações de metais nas amostras de água dos microcosmos-controle e tratamento.

TABELA 6.32 - Resultados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de metais nas amostras de coluna de água e água intersticial dos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	<b>Al (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>Al (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	< 0,1	-	< 0,1	-	< 0,1	-	< 0,1	-
984	< 0,1	-	< 0,1	-	< 0,1	-	< 0,1	-
Horas	<b>Cu (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>Cu (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	< 0,004	-	< 0,004	-	< 0,004	-	< 0,004	-
984	< 0,004	-	< 0,004	-	< 0,004	-	< 0,004	-
Horas	<b>Fe (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>Fe (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	0,44	0,06	0,16	0,04	0,71	0,18	0,38	0,13
984	0,12	0,03	0,06	0,02	7,87	2,14	2,29	0,69
Horas	<b>Mn (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>Mn (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	0,74	0,04	0,40	0,03	4,35	0,37	3,33	0,42
984	2,03	0,16	1,42	0,04	3,69	0,27	2,66	0,19
Horas	<b>Ni (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>Ni (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	< 0,005	-	< 0,005	-	< 0,005	-	< 0,005	-
984	< 0,005	-	< 0,005	-	< 0,005	-	< 0,005	-
Horas	<b>Pb (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>Pb (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-
984	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-
Horas	<b>Zn (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>Zn (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	< 0,02	-	< 0,02	-	< 0,02	-	< 0,02	-
984	0,022	0,001	< 0,02	-	0,04	0,01	0,03	0,001
Horas	<b>La (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Coluna de Água</b>				<b>La (<math>\text{mg L}^{-1}</math>) - Água Intersticial</b>			
	Controle	DP	Tratamento	DP	Controle	DP	Tratamento	DP
0	< 0,05	-	1,64	0,60	< 0,05	-	< 0,05	-
984	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	-

O Zn foi detectado somente em algumas amostras e os valores de concentração obtidos foram baixos e bem próximos ao LQ do método. O La não foi detectado nas amostras de água intersticial, e apresentou valor quantificável somente para coluna de água dos microcosmotratamento, em  $t=0$ , momento em que foi aplicada a suspensão do produto. Após 984 horas de experimento, a suspensão havia sedimentado e, conseqüentemente, os valores de La ficaram abaixo do LQ do método.

As análises estatísticas mostraram que não houve diferença ( $p<0,05$ ) entre as concentrações de Mn nas águas intersticiais dos microcosmos-controle e tratamento, mas que após 984 horas de experimento houve um aumento significativo ( $p<0,05$ ) nos valores deste analito nas amostras de coluna de água, tanto para os microcosmos-controle, quanto para os de tratamento.

Como pode ser observado na TABELA 6.32 o aumento da concentração de Fe nas águas intersticiais e a diminuição deste analito nas amostras de coluna de água, após 984 horas de incubação, tanto nos micorcosmos-controle, quanto nos de tratamento, estão relacionados com a oxidação causada pelas sucessivas aberturas dos frascos dos microcosmos para retirada de alíquotas de água. Na coluna de água, a difusão de oxigênio pode ter levado a formação dos óxi-hidróxidos de Fe(III), que também removem o P presente nas águas. Mesmo que pequena, a oxidação das camadas superficiais dos sedimentos, pode ter causado o aumento na concentração de ferro nas águas intersticiais.

### **6.3.7 -Microscopia eletrônica de varredura nas amostras de sedimento**

Foi realizada uma análise por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios x (MEV-EDX) nas amostras de sedimento antes e após 984 horas de tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> para avaliar as possíveis alterações estruturais causadas pelo tratamento.

Na FIGURA 6.49 são mostradas as micrografias eletrônicas das amostras de sedimento utilizadas nos microcosmos-controle (foto A) e tratamento (foto B). De acordo com essas análises, não foi observada nenhuma alteração nas amostras de sedimento, prevalecendo em ambas as fotos a formação de FeS nos

sedimento, que pode ser evidenciada pela presença de inúmeros pontos fortemente brilhantes distribuídos por toda amostra.

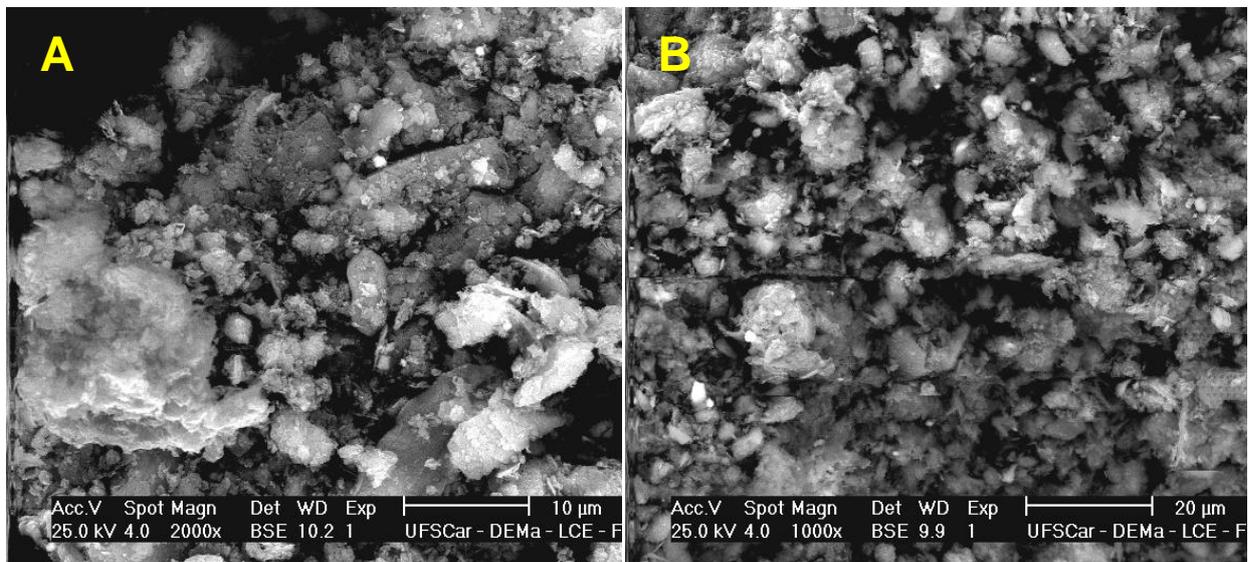


FIGURA 6.50 - Micrografias eletrônicas de uma amostra de sedimento utilizada nos microcosmos-controle.

A presença de FeS em ambas as amostras foi confirmada pelos espectros de energia dispersiva, como a apresentado na FIGURA 6.50. Dada a relativamente baixa quantidade de *Phoslock*<sup>TM</sup> aplicado nos microcosmos-tratamento, não foi possível identificar a formação de fosfato de lantânio.

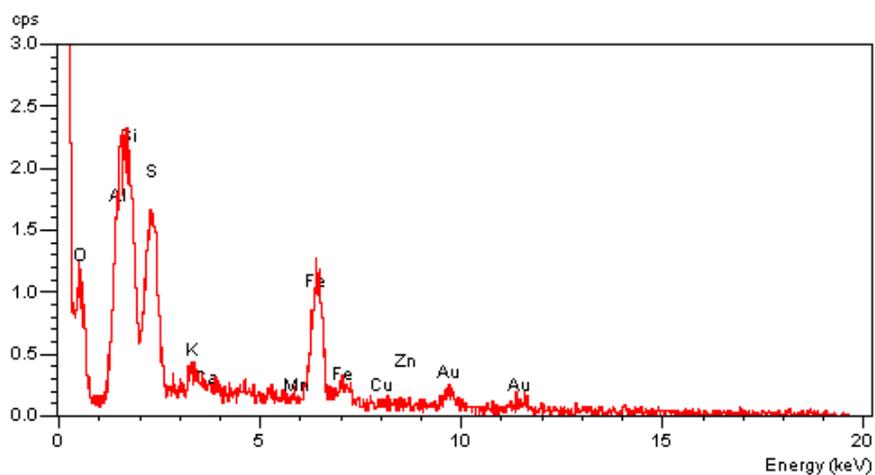


FIGURA 6.51 - Espectro de energia dispersiva da mesma formação mostrada na foto B da FIGURA 6.49, presentes nos sedimentos utilizados nos microcosmos, após 984 horas de tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>.

### 6.3.8 - Toxicidade das amostras de água e sedimento

As porcentagens de mortalidade dos organismos utilizados nos testes de toxicidade determinados nas amostras de águas estão apresentadas TABELA 6.33. As amostras de coluna de água dos microcosmos-controle não apresentaram mortalidade para o organismo *C. silvestrii* em nenhum dos períodos de incubação avaliados. Para as amostras tratadas com *Phoslock*<sup>TM</sup> pode-se observar uma alta mortalidade para os organismos testados a em t=0, evidenciando um forte efeito da aplicação do produto sobre esses organismos. Para essa amostra foi, então, calculado o valor de CE50;48h de 65,1 % (56,1 – 75,66%).

TABELA 6.33 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo *C. silvestrii* utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de coluna de água dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	Mortalidade (%) – <i>C. silvestrii</i>			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	7	0,07	93	0,12
984	0	-	0	-

A concentração de lantânio de 1,64 mg L<sup>-1</sup> determinada nas amostras de coluna de água em t=0 foi superior ao CE50;48h para *C. dubia* (80 µg La L<sup>-1</sup>) determinada no estudo de STAUBER (2000) e, portanto, pode estar relacionada com toxicidade dessa amostra. No entanto, deve-se destacar a suspensão do produto aplicado nas amostras de água causou uma elevação nos valores de turbidez (150 NTU) determinados em t=0, e pode ter sido um fator decisivo na morte dos organismos testados. Ao final de 984 horas de incubação, o elemento lantânio não foi mais detectado nas amostras e a turbidez diminuiu drasticamente e, conseqüentemente, como demonstram os dados, a toxicidade foi completamente abatida.

Como apresentado na TABELA 6.34, as amostras de água intersticial dos sedimentos também não apresentaram porcentagem de mortalidade significativa para o organismo *C. silvestrii*. Entretanto, é possível notar que houve uma diminuição da mortalidade desses organismos que, provavelmente, está relacionada com a queda das concentrações de N-amoniaco nas águas intersticiais em t=984 horas.

TABELA 6.34 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo *C. silvestrii* utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de água intersticial dos sedimentos dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	Mortalidade (%) – <i>C. silvestrii</i>			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	42	23,6	33	11,5
984	7	2,9	0	-

Para os testes realizados com *C. xanthus* nas amostras de sedimento, pode-se observar, de acordo com a TABELA 6.35 que os microcosmos-controle não apresentaram mortalidade significativa para este organismo em nenhum dos períodos de incubação estudados, tanto para os microcosmos-controle quanto para o tratamento.

TABELA 6.35 - Porcentagem de mortalidade (%) do organismo *C. xanthus* utilizado nos testes de toxicidade aguda das amostras de sedimento dos microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de *Phoslock*<sup>TM</sup>.

Horas	Mortalidade (%) – <i>C. xanthus</i>			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	24	14,1	26	6,3
984	20	8,6	24	2,9

## 6.4 - Considerações Finais

Na avaliação da eficácia das tecnologias de remediação testadas neste estudo, além da eficiência na imobilização do ortofosfato outros fatores importantes também foram considerados, como por exemplo, a duração dos benefícios trazidos ao ambiente por uma determinada tecnologia. Nesse sentido, o tratamento com nitrato mostrou-se bastante eficaz. Deve ser registrado que RIPL (1976) obteve resultados positivos com a aplicação de nitrato de cálcio como tecnologia de remediação de um lago eutrofizado na Suécia e que dez anos após o tratamento, o lago ainda mantinha suas condições oxidantes (DEGASPERLI *et al.*, 1993).

O tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> por sua vez, é uma opção relativamente nova e, portanto há poucos trabalhos na literatura sobre sua eficiência a longo prazo. Um exemplo bem sucedido foi a aplicação no Lago Silbersee na Alemanha,

cujos resultados mostraram que houve uma significativa redução da concentração de ortofosfato, mantendo-se por, no mínimo, dois anos após a aplicação (Institut Dr. Nowak, 2008).

Obviamente que a duração dos tratamentos *in situ* depende muito do abatimento das fontes externas - condição *sine qua non* da aplicação de qualquer tecnologia de remediação – portanto, o controle das fontes pontuais e difusas de contaminação aumentam significativamente as chances de sucesso dessas tecnologias.

A análise de custos financeiros é outro fator essencial na escolha de uma alternativa de remedição e deve incluir os gastos de todo o processo de tratamento, de manutenção e posterior monitoramento do ambiente aquático após a remediação (USEPA 2005). Entretanto, tendo como base os experimentos em microcosmos realizados neste trabalho, foi possível estimar apenas os gastos envolvidos na compra dos produtos a serem testados (*Phoslock*<sup>TM</sup> e nitrato de cálcio) considerando a aplicação desses produtos em toda área da Represa Ibirité

Deve-se destacar que essa é apenas uma aproximação, podendo haver superestimativas da quantidade e dos custos envolvidos na compra dos produtos de cada tecnologia, uma vez que muitas áreas, dentro da represa, podem não atuar como fonte de ortofosfato dos sedimentos para a coluna de água, não sendo necessário o tratamento nestes locais. Na Represa Ibirité já foram conduzidos estudos sobre o fluxo de nutrientes dos sedimentos, entretanto, o número de pontos amostrados não foi suficiente para estabelecer com precisão as áreas a serem remediadas. Por este motivo, antes da implantação de uma tecnologia de recuperação, são necessários estudos mais detalhados, como um mapeamento de áreas impactadas (*'hotspots'*) mais representativas da represa, com intuito de realizar a aplicação do produto somente nos locais onde haja necessidade de tratamento.

Assim, foram estimadas as quantidades de nitrato de cálcio e *Phoslock*<sup>TM</sup> necessárias para tratamento de toda área da represa, ou seja, os seus 2,8 km<sup>2</sup>.

A quantidade de nitrato de cálcio utilizada nos ensaios em microcosmos foi de 141 gN m<sup>-2</sup>, o que corresponde a 1.189 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>. Atualmente, o valor do nitrato de cálcio comercial, utilizado como fertilizante de

solos, é de cerca de R\$ 28,00 (25 kg do produto), quando adquirido em pequenas quantidades. Nessas condições, o valor gasto na compra de nitrato de cálcio para aplicação em toda extensão da Represa de Ibirité seria de R\$ 3,7 milhões.

O cálculo da quantidade de *Phoslock*<sup>TM</sup> que deve ser aplicado na represa deve considerar o balanço de massas de ortofosfato presente na coluna de água e água intersticial dos sedimentos, bem como o P presente nos sedimentos. Assim, considerando os mesmos valores de concentração de P utilizados nos cálculos dos ensaios em microcosmos e um volume útil da represa de  $21,2 \times 10^6 \text{ m}^3$  (MOZETO, 2003; MOZETO *et al*, 2010c), o estoque de P na represa seria de aproximadamente 20 t de P. Como indicado pelos fabricantes, a recomendação geral para aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> é de 1P: 100 *Phoslock*<sup>TM</sup>, portanto, a quantidade de produto necessária para imobilizar o P estimado para todo reservatório seria de 2.000 t. Atualmente, no Brasil, o valor aproximado de 1 t *Phoslock*<sup>TM</sup> é de R\$ 7.000,00 (FERREIRA, T.F, *Phoslock Water Solution Ltda.* - comunicação pessoal), o que resultaria em um gasto de R\$14 milhões relativos somente à compra do produto. Entretanto, deve-se salientar que dada a grande quantidade de *Phoslock*<sup>TM</sup> necessária para a aplicação em toda represa, os valor da tonelada do produto tende a diminuir consideravelmente.

Comparando-se somente cálculos envolvidos, apenas na aquisição dos produtos, o tratamento com nitrato parece mais vantajoso. No entanto, além do levantamento de custos para a aquisição de produtos, a forma de aplicação de cada tecnologia a ser utilizada também deve ser levada em consideração. De forma geral, a logística de aplicação do nitrato de cálcio é mais complexa, uma vez que é realizada diretamente nos sedimentos e, portanto, sua aplicação demanda o investimento de maiores recursos financeiros e humanos. Segundo Renholds (1998), os custos envolvidos na compra do nitrato de cálcio corresponde a até 15% do total dos gastos financeiros envolvidos neste tipo de tratamento. Baseado nessas informações pode-se estimar que o custo total envolvido no tratamento com nitrato de cálcio seria de aproximadamente R\$ 24,7 milhões.

A aplicação do *Phoslock*<sup>TM</sup>, por sua vez é relativamente mais simples, pois o produto é aplicado na forma de uma suspensão diretamente na superfície da água, o que diminui significativamente os custos desta operação quando comparada com a do nitrato. Considerando a grande quantidade de produto a ser aplicado, em

uma estimativa bastante aproximada, o valor de aplicação de uma tonelada de *Phoslock*<sup>TM</sup> está entre R\$ 200-300 (TRAIL, N. e FERREIRA, T.F. *Phoslock Water Solution Ltda.* – comunicação pessoal). Portanto, o custo total para o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> de toda a represa Ibirité seria de R\$14,6 milhões, valor este, inferior ao obtido para o tratamento com nitrato.

Apesar dos custos de ambas as tecnologias de tratamento *in situ* serem relativamente elevados, quando comparados com uma tecnologia de remoção por dragagem, esses valores são bem inferiores. Atualmente no Brasil, a remoção de 1 m<sup>3</sup> de sedimento custa aproximadamente de US\$10-15 (TORRES, R.J. - comunicação pessoal). Caso fosse considerada a dragagem de 0,5 m dos sedimentos de toda a Represa Ibirité, o custo seria de aproximadamente R\$ 36 milhões. Entretanto, além da remoção dos sedimentos, é preciso considerar o importante fato de que será necessário, eventualmente, o tratamento *ex situ* e a disposição do material dragado. A estimativa dos custos envolvidos no processo de disposição desse material é complexa e depende de alguns fatores como: o nível de contaminação dos sedimentos, o transporte, a logística de secagem do material, e também impactos ambientais. Assim, após a dragagem dos sedimentos é necessária a realização da caracterização desse material, como por exemplo, pela NBR 10.004 (ABNT, 2004b), para que possa ser definido o local da disposição em. Dentre as alternativas de disposição os aterros ainda apresentam os menores custos (Revista Química e Derivados, 2010). Portanto, em uma estimativa aproximada da disposição dos sedimentos dragados da Represa Ibirité, foram calculados os custos envolvidos apenas nos processos de disposição, sem considerar os custos envolvidos na caracterização, transporte ou secagem do material dragado. Considerando um valor de R\$ 30,00 para aterro sanitário e para classe I R\$200,00 por tonelada de resíduo (Revista Química e Derivados, 2010), o valor total gasto na disposição dos sedimentos dragados de toda a Represa Ibirité estaria entre R\$12-84 milhões. Portanto, o gasto total envolvido no processo de dragagem e disposição dos sedimentos da represa poderia chegar a um valor de R\$120 milhões, valor este, muito mais elevado do que os obtidos nas tecnologias acima mencionadas. Esse valor é quase nove vezes superior aos custos estimados para o a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup>. Portanto, com base apenas na estimativa de gastos realizados para toda represa, é favorecido o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>, que

apresentou o menor custo financeiro dentre as demais tecnologias de remediação avaliadas.

## 7 - CONCLUSÕES

A confirmação de diagnóstico ambiental realizada em 2007 corroborou os resultados obtidos em estudos pretéritos, no qual a Represa Ibirité apresenta altas concentrações de nutrientes nas águas e sedimentos, sendo fortemente impactada pelo aporte excessivo de esgotos sanitários não tratados. As principais conclusões dessa primeira etapa deste trabalho foram:

- presença de altas concentrações de ortofosfato na coluna de água, nos diferentes pontos amostrados na represa, bem como, elevados valores de concentração de P total nos sedimentos, fato coerente com as significativas cargas internas do sedimento para a coluna de água determinadas por estudos prévios nesta represa;
- nas águas intersticiais dos sedimentos da represa foram determinados valores bastante elevados de amônio de até 12,5 mg L<sup>-1</sup>;
- os sedimentos da represa apresentam altos teores de SVA, de até 250 µmol g<sup>-1</sup>, resultado da adição de sulfato de cobre, utilizada no controle de florações de cianobactérias, e também das relativamente altas quantidades de sulfato que aportam na represa originadas do lançamentos dos efluentes industriais. Assim, dada às condições bastante redutoras dos sedimentos, o sulfato é reduzido a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato;
- As análises de compostos orgânicos nos sedimentos do reservatório evidenciaram altas concentrações de *n*-C<sub>17</sub>, característico de contribuição de fitoplactônica, o que reflete o estado eutrófico deste ecossistema aquático. A origem de hidrocarbonetos nos sedimentos estudados é resultado de uma coexistência de fontes de contaminação, sendo a contribuição pirogênica bastante expressiva;

- alguns metais (Cu, Pb e Ni) apresentaram valores superiores ao VGQS de previsão do limiar de toxicidade (*TEL*), podendo assim indicar toxicidade aos organismos bentônicos, devido a presença desses elementos. As águas intersticiais dos sedimentos da represa apresentaram os mais altos valores do VGUTAI para metais, o que permite fazer previsão de toxicidade para essas amostras;
- os dados obtidos nesta etapa do trabalho corroboram os resultados dos procedimentos de avaliação e identificação de toxicidade (AIT), que indicaram a amônia e metais (Cu e Pb) como os causadores da toxicidade nas amostras de sedimento.

Com relação às tecnologias de remediação dos sedimentos, testadas em laboratório (microcosmos), os resultados obtidos permitiram o estabelecimento de algumas conclusões que estão apresentadas a seguir.

#### (1) Tratamento com Nitrato de Cálcio:

- o tratamento com nitrato causou expressiva oxidação dos sedimentos, aumentando significativamente os valores de potencial redox, que ao final dos ensaios apresentou um valor positivo de aproximadamente 100 mV;
- as análises de MEV comprovaram que houve uma significativa oxidação dos sedimentos. Nos microcosmos não tratados (controles), o Fe esteve sempre associado ao sulfeto, enquanto que após 145 dias de tratamento, os óxidos de ferro predominavam nas amostras;
- as concentrações de nitrato e o balanço de massas de N do sistema indicaram uma diminuição do nitrogênio presente nos microcosmos-tratamento. Após 145 dias de tratamento quase todo N aplicado, na forma de nitrato, foi removido (98%), indicando a perda de N no sistema, através da liberação de gases ( $N_2$  e  $N_2O$ ) e evidenciando a ocorrência de um intenso processo de desnitrificação;
- A aplicação de nitrato causou a oxidação quase total da concentração de sulfetos presentes nas amostras de sedimento, levando a um aumento

expressivo nas concentrações sulfato e Fe e Mn nas águas intersticiais, e conseqüentemente, na coluna de água, devido à difusão. Esses resultados indicam a ocorrência da desnitrificação autotrófica, na qual as bactérias utilizam o sulfeto como doadores de elétrons;

- o aumento da concentração de Fe(II) nas águas intersticiais e coluna de água, devido ao tratamento com nitrato, levou a formação dos óxi-hidróxidos de Fe(III), como mostrado pelos dados da extração seqüencial seletiva dos sedimentos e também pelos resultados da MEV, reduzindo significativamente a concentração de ortofosfato presentes nas águas. Após 145 dias de tratamento, houve uma diminuição de 75% na coluna de água e de até 89% nas águas intersticiais;
- a ocorrência da desnitrificação autotrófica provavelmente utilizando o sulfeto como doador de elétrons causou a diminuição nos valores de pH dos microcosmos tratados com nitrato, uma vez que neste tipo de desnitrificação há consumo da alcalinidade das águas e produção de íons  $H^+$ ;
- somente após 85 dias de tratamento foi observado um aumento expressivo nas concentrações de COD nas águas intersticiais, fato esse que pode estar relacionado com o aumento na oxidação do carbono orgânico, que está relacionado com o incremento na taxa de desnitrificação heterotrófica. Desta forma, somente após o abatimento total de FeS por oxidação, as bactérias passaram a utilizar mais intensamente a matéria orgânica como doadora de elétron, estimulando a desnitrificação heterotrófica.
- o tratamento com nitrato, nos primeiros dias de incubação, aumentou a concentração de N-amoniaco nas águas intersticiais e coluna de água, fato que foi atribuído a redução dissimilativa de nitrato a amônia. Entretanto, ao longo dos experimentos, foi observada uma diminuição na concentração de N-amoniaco, tanto nos microcosmos-controle quanto tratamento, devido volatilização da amônia;
- além do Fe e Mn, que foram liberados devido a oxidação dos sulfetos presentes nos sedimentos, as concentrações de Ni e Cu também

aumentaram nas águas intersticiais, indicando que o tratamento com nitrato causou uma mudança na especiação desses metais nos sedimentos;

- os ensaios ecotoxicológicos evidenciaram um forte impacto da aplicação de nitrato de cálcio nos organismos-teste, sendo a alta concentração de nitrato e nitrito o fator responsável pela mortalidade desses organismos. No entanto, após 145 dias de tratamento a toxicidade aguda dos sedimentos foi completamente abatida, e houve uma redução significativa nos valores de CE50; 48h nas águas intersticiais e coluna de água. Tais resultados indicam que, se o período de incubação dos ensaios em microcosmos fosse superior a 145 dias, a toxicidade causada pela adição de nitrato de cálcio provavelmente não seria mais observada. Assim, a aplicação in situ desta tecnologia pode permitir, a longo prazo, o estabelecimento de condições ideais para suportar uma grande diversidade de organismos bentônicos, característicos de ambientes oxidados.

## (2) Tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>:

- logo no momento da aplicação o *Phoslock*<sup>TM</sup> houve um grande aumento nos valores de turbidez, devido ao próprio processo da adição da suspensão do produto, mas apenas 6 horas após a adição, esse valor foi reduzido em 75%, permanecendo sempre inferior aos microcosmos-controle;
- o tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup> também foi bastante efetivo na redução da concentração de ortofosfato, diminuindo em 82% a concentração deste analito na coluna de água, logo momento da aplicação do produto. Após 984 horas de tratamento as águas intersticiais apresentaram uma redução de 64%;
- as concentrações de OD também foram influenciadas pelo tratamento com *Phoslock*<sup>TM</sup>. Após 360 horas de experimento os valores de OD aumentaram significativamente, em relação aos microcosmos-controle, muito provavelmente devido à diminuição na concentração de fósforo e também redução da atividade microbiana;

- a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> causou um aumento significativo na concentração de lantânio dissolvido na coluna de água. No momento da aplicação a concentração obtida foi de 1,64 mg L<sup>-1</sup>, no entanto, esse valor diminuiu consideravelmente e no final do experimento a concentração deste analito foi inferior a 0,05 mg L<sup>-1</sup>;
- os ensaios ecotoxicológicos evidenciaram a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> causou um impacto significativo aos organismos testados com amostras de coluna de água. Este fato pode estar relacionado com as altas concentrações de La<sup>3+</sup> determinados nessas amostras logo após a adição do produto. Entretanto, o aumento da turbidez, devido à aplicação da suspensão do produto, pode ter sido um fator decisivo na morte desses organismos. Ao final dos experimentos a toxicidade aguda foi completamente abatida.

Considerando o fato de que, o foco deste trabalho foi avaliar a eficiência de ambas as tecnologias de remediação no tratamento dos sedimentos, com vistas ao controle da eutrofização, a principal conclusão dos ensaios em microcosmos foi que, tanto a adição de nitrato de cálcio, quanto a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup>, foram bastante eficazes, dentro das características dos experimentos realizados, imobilizando o ortofostado presente na coluna de água e água intersticial dos sedimentos e confirmando assim a hipótese deste trabalho. No entanto, as chances de sucesso a longo prazo desses tratamentos dependem muito do abatimento das fontes externas e da manutenção deste abatimento.

Como ambas as tecnologias estudadas parecem ter rendimento similar a este respeito, a aplicação de *Phoslock*<sup>TM</sup> para a remediação dos sedimentos da Represa Ibirité, pode ser favorecida em relação à adição de nitrato, se forem consideradas as estimativas de custos realizados neste trabalho, dentro das aproximações ou previsões aqui empregadas.

Entretanto, do ponto de vista ecológico, a escolha de uma tecnologia de restauração, deve também considerar os impactos, a longo prazo, sobre as comunidade aquáticas presentes na represa, uma vez que, poucos estudos relatam com clareza os efeitos dessas tecnologias sobre a biota.

Portanto, para a decisão final sobre a tecnologia de remediação a ser empregada, todas as observações descritas acima devem ser consideradas e, além disso, é imprescindível analisar as respostas de estudos pilotos em mesocosmos, os quais atualmente já estão sendo conduzidos *in situ* na Represa Ibirité.

## 8 -REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181: Análise granulométrica de solos/ Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro,1982.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12713: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp.* (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 2004a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.0004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004b.

ACTON, D.W. & BARKER, J.F. “In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters”. *J. Contam. Hydrol.* **9**:325, 1992.

AFSAR, A. & GROVES, S. Alum and *Phoslock*<sup>®</sup>: Comparison of the factors that affect their performances. Report Number: IR 015/08, 2008.

AFSAR, A. & GROVES, S. Eco-toxicity Assessment of *Phoslock*<sup>®</sup> .PWS Report Number TR 022/09. *Phoslock* Water Solutions Limited, 2009.

AHN, Y. “Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review”. *Process Biochemistry*, 41(8): 1709, 2006.

AL-BASHIR, B.; CSEH, T.; LEDUC, R. & SAMSON, R. “Effect of soil/contaminant interactions on the biodegradation of naphthalene in flooded soil under denitrifying conditions”. *Appl Microbiol Biotechnol*, **34**:414, 1990.

ALLEN, H.E.; FU, G. & DENG, B. “Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for estimation of potencial toxicity in aquatic sediments”. *Environ. Toxicol. Chem.* **12**: 1441, 1993.

ALMEIDA, F.V. *Base técnico-científica para desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes*. Campinas, Instituto de Química – UNICAMP. Tese de Doutorado, 114p, 2003.

ANDERSEN, J.M. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments”. *Wat. Res.* **10**: 329, 1976.

ANKLEY, G.T.; DI TORO, D.M; HANSEN, D.J & BERRY, W.J. “Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(12):2056, 1996

ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. & SRINATH, E. G. “Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid”. *Journal Water Pollution Control Federation*, 48(5): 835, 1976.

APHA, Standard methods: for examination of water and wastewater. 18th Edition, 1992.

ASTM – American Society for Testing and Materials. Total digestion of sediment samples for chemical analysis of various metals. Annual Book of ASTM Standards, 11(2): 570, D4698, 1997.

AUN, M.V. *Estudo da Remoção de Nitrogênio via Nitrito e via Nitrato em Sistemas de Lodo Ativado Alimentados por Despejo com Elevada Concentração de Fenol*. São Paulo-SP, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Sanitária - USP, 2007. Tese de doutorado, 223p.

BABIN, J.; KAU, P. & CHAN, L. "In situ sediment treatment to control odours and enhance biological breakdown of organic matter in Shing Mun river, the Hong Kong special administration region". 2<sup>th</sup> International Symposium on Contaminates Sediments. Quebec City, Canada, 2003.

BANJOO, D.R.; NELSON, P.K. "Improved ultrasonic extraction procedure for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments". *Journal of Chromatography A*, **1066**: 9, 2005.

BARBOSA, F.A.R. Projeto Ibirité – Relatório Final - Padrões de estratificação térmica/química e suas implicações para a estrutura da comunidade bentônica, qualidade da água e conservação da Represa Ibirité - REGAP/Petrobrás, MG. UFMG, Belo Horizonte – MG, 2003.

BARBOSA, F.A.R. Projeto Ibirité – Relatório 1 - A qualidade ambiental das sub-bacias dos Ribeirões Ibirité e Pintados: Uma proposta integrada do reservatório de Ibirité, Município de Ibirité – MG. UFMG, Belo Horizonte – MG, 2008.

BAUMARD, P.; BUDZINSKY, H; GARRIGUES, P.; DIZER, H.; HANSEN, P.D. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations". *Marine Environmental Research*, **47**: 17, 1999.

BERNER, R.A. "Sedimentary pyrite formation". *American Journal of Science*, 268(1):1, 1970.

BEWLEY, R. J. F. & WEBB, G. "In situ bioremediation groundwater contaminated with phenols, BTEX and PAHs using nitrate as electron acceptor" *Land Contamination & Reclamation*, 9 (4): 335, 2001.

BRASIL, Resolução nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial (da República Federativa do Brasil), Brasília, DF, data 18/03/2005.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. *Biology of microorganisms*. 8<sup>o</sup> ed. New Jersey. Prentice Hall, 1997.

BRUNET, R.C. & GARCIA-GIL, L.J. "Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction anaerobic freshwater sediments". *FEMS Microbiology Ecology*, **21**:131, 1996.

BUCHMAN, M.F. NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA HAZMAT Report 99-1, Seattle, WA. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 1999.

- BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, C.; GARRIGUES P. "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary". *Marine Chemistry*, **58**: 85, 1997.
- BURTON, G.A, Jr. "Sediment quality criteria in use around the world". *Limnology*, **3**:65, 2002.
- CARACO, N.F.; COLE, J.J & LIKENS, G.E. "Sulfate control of phosphorus availability in lakes. A test and re-evaluation of Hasler and Einsele's Model". *Hydrobiologia* **253**:275, 1993.
- CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F.; CORRELL, D. L.; HOWARTH, R. W.; SHARPLEY, A. N. & SMITH, V. H. "Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen". *Ecological Applications*, **8**(3): 559, 1998.
- CCME – Canadian Council of Ministers of Environment. Canadian sediment guidelines for protection of aquatic life. Summary Table, 2003. Disponível em <http://www.ec.gc.ca>. Acessado e 12 de setembro de 2007.
- CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, Petrobras. Caracterização microbiológica parcial do sedimento da lagoa de Ibirité (Ponto amostral 2, MG.) CENPES, Rio de Janeiro, RJ. 10p. (dados não publicados). 2008.
- CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Monitoramento da qualidade das águas superficiais e do sedimento na área de influência da Represa Ibirité. Relatório Parcial. 68 p. 1995.
- CLARK, R.C.; BLUMER, M. "Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment". *Limnol. Oceanogr.*, **12**: 79, 1967.
- COLOMBO, J.C.; BARREDA, A.; BILOS, C.; CAPPELLETTI N.; DEMICHELIS S.; LOMBARDI, P.; MIGOYA M.C.; SKORUPKA C. & SUÁREZ G. "Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota". *Environmental Pollution*, **134**(2):277, 2005.
- COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. & COTAGIO, J.A. "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case Study: Rio de La Plata, Argentina". *Environ. Sci. Technol.*, **23**(7): 888, 1989.
- COLZATO, M. *Transformações na matéria orgânica nos sedimentos e águas eutrofizadas da represa Ibirité (Ibirité-Sarzedo, MG) tratados com nitrato de cálcio em microcosmos*". São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado, 73p.
- COOKE, G.D.; WELCH, E.; MARTIN, A.B.; FULMER, D.G.; HYDE, J.B. & SCHRIEVE, G.D. "Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes". *Hydrobiologia*, **253**: 323, 1993a.
- COOKE, G.D.; WELCH, E.B.; PETERSON, S.A.; NEWROTH, P.R. *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. 2ª edição. Boca Ranton, CRC Press, 1993b. 548 p.
- COOPER, D.C. & MORSE, J.W. "Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments". *Environ. Sci. Technol.* **32**:1076, 1998.

COSTA, A.H.R.; NUNES, C.C & CORSEUIL, H.X. "Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato". *Eng Sanit Ambient*, 14(2):265, 2009.

COSTA, A.H.R. Bioestimulação com injeção de nitrato em Águas Subterrâneas Impactadas por Derramamento de Gasolina com Etanol. Florianópolis-SC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – UFSC, 2008. Tese de doutorado, 229p.

CHRISTOFOLETTI, A. Geomorfologia. São Paulo, Edgard Blucher, 120pp. 1974.

DAVISON, W. "Iron and manganese in lakes". *Earth-Science Reviews*, **34**:119, 1993.

DEGASPERI, C.L.; SPYRIDAKIS, D.E. & WELCH, E.B. "Alum and Nitrate as Controls of Short-Term Anaerobic Sediment Phosphorus Release: An In Vitro Comparison". *Lake and Reservoir Management*, 8(1):49, 1993.

DELEEBEECK, N. M., De SCHAMPHELAERE, K. A., HEIJERICK, D. G.; BOSSUYT, B. T. & JANSEN, C. R. "The acute toxicity of nickel to *Daphnia magna*: Predictive capacity of bioavailability models in artificial and natural waters". *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70(1): 67, 2008.

DELWIEHE, C. & BRYAN, B. A. "Denitrification". *Annual Review of Microbiology*, **30**: 241, 1976.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; HICKS, M.B.; MAYR, S.M. & REDMOND, M.S. "Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide". *Environ. Toxicol. Chem.* **9**: 1487, 1990.

DIBTSEVA, N.M.; KIENSKAYA, K.I. & NAZAROV, V.V. "Synthesis and Some Properties of Sols Prepared by Hydrolysis of Lanthanum Nitrate". *Colloid Journal*, 63(2): 150, 2001.

DODSON, S. L.; ARNOTT, S.E. & COTTINGHAN, K.L. "The relationship in lake communities between primary productivity and species richness". *Ecology* 81(10): 2662, 2000.

DOUGLAS, G. B.; ADENEY, J. A. & ROBB M. S. "A novel technique for reducing bioavailable phosphorus in water and sediments". *International Association Water Quality Conference on Diffuse Pollution*: 517–523, 1999.

DRISCOLL, C.T. & BISOGNI J.J. "The Use of Sulfur and Sulfide in Packed Bed Reactors for Autotrophic Denitrification". *Journal Water Pollution Control Federation*, 50(3): 569, 1978.

ESTEVEZ, F.A. Fundamentos de Limnologia. 2ª Ed., Rio de Janeiro-RJ, Interciência, 1998. 602p.

FARIA, L.C. *Determinação condutimétrica de nitrato, nitrito, amônio e uréia em análise por injeção em fluxo e construção de um analisador automático*. Campinas, Instituto de Química – UNICAMP, 1992. Tese de doutorado, 91 p.

FEIBICKE, M. "Impact of nitrate addition on phosphorus availability in sediments and water column on plankton biomass- experimental field study in the shallow Brackish Schlei Fjord (Western Baltic, Germany)". *Water, Air and Soil Pollutin*, **99**: 445, 1997.

- FERREIRA, T.F. & MARQUES, D.M.L.M. "Aplicação de *Phoslock*<sup>®</sup> para Remoção de Fósforo e Controle de Cianobactérias Tóxicas". *Revista Brasileira de Recursos Hídricos* 14(2): 73, 2009.
- FIRSCHING, F. H. "Solubility products of the trivalent rare-earth arsenates". *J. Chem. Eng. Data*, 37(4): 497, 1992.
- FONSECA, A.L. *Avaliação da qualidade de água na bacia do Rio Piracicaba/ SP através de testes de toxicidade com invertebrados*. São Carlos, Escola de Engenharia – USP, 1997. Tese de Doutorado. 211p.
- FOY, R.H. "Suppression of phosphorus release from lake sediments by addition of nitrate". *Wat. Res.*, 20(11): 1345, 1986.
- GALVEZ-CLOUTIER, R. *Study of Heavy Metal Accumulation Mechanisms in the Lachine Canal Sediments*. Montreal, Canada. McGill University. Tese de doutorado, 1995. 195 p.
- GARCIA, F.C.; BARBOSA, F.A.R.; BRAZ, S.; PETRUCIO, M.M. & FARIA, B. "Water quality of an urban reservoir subjected to periodic applications of copper sulphate: the case of Ibitiré reservoir, southeast Brazil". *Acta Limnol. Bras.*, 21(2): 235, 2009.
- GARCIA-GIL, L.J. & GOLTERMAN, H.L. "Kinetics of FeS-mediated denitrification in sediments from the Camargue (Rhône delta, southern France)". *FEMS Microbiology Ecology* 13:85, 1993.
- GIKUMA-NJURU, P.; HECK, R. E. & GUILDFORD, S. J. "Surficial sediment phosphorus fractions along a biogeochemical gradient in Nyanza (Winam) Gulf, northeastern Lake Victoria and their possible role in phosphorus recycling and internal loading". *Biogeochemistry*, 97(2-3): 247, 2010.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C.L.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L. & MICHAEL, J.R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2<sup>a</sup> edição. Nova Iorque, Plenum Press, 1994. 280 p.
- GOLTERMAN, H. L. "Fractionation and bioavailability of phosphates in lacustrine sediments: a review". *Limnetica* 20(1): 15, 2001.
- GUNNARS, A. & BLOMQUIST, S. "Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions - an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems". *Biogeochemistry*, 37:203, 1997.
- GUNNARS, A., BLOMQUIST, S.; JOHANSSON, P. & ANDERSSON, C. "Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5):745, 2002.
- HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C. & THURSTON, R.V. "Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays". *Environmental Science and Technology*, 11: 714, 1977.
- HEMOND, H. F. & LIN, K. "Nitrate suppresses internal phosphorus loading in a eutrophic lake". *Water Research*. 44: 3645, 2010.
- HONG, H.; XU, L.; ZHANG, L.; CHEN, J.C.; WONG Y.S. & WAN, T.S.M. "Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours". *Mar. Pollut. Bull.* 31:229, 1995.

HUANG, J.; ZHANG, H.; LI, N.; TIAN, Y. & LI, Y. "Testing Calcium Nitrate Addition as a tool for Municipal River Sediment Remediation". 2<sup>nd</sup> Conference on Environmental Science and Information Application Technology. Wuhan – China, 2010.

HULLEBUSCH, E. V.; AUVRAY, F.; BORDAS, F.; DELUCHAT, V.; CHAZAL, P. M. & BAUDU, M. "Role of organic matter in copper mobility in a polymictic lake following copper sulfate treatment (Courtille lake, france). *Environmental Technology*, 24(6): 787, 2003.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. IBGE Cidades: Ibirité. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em 15 de novembro de 2010.

INSTITUT DR. NOWAK. Report on the application of *Phoslock*<sup>®</sup> on the Silbersee. Relatório preparado para Phoslock Water Solutions Ltd, 2008.

ISTVÁNOVICS, V. "Eutrophication of lakes and reservoirs". *IN: Encyclopedia of inland waters*. LIKENS, G.E. (Ed.). Oxford, Academic Press, 2009. p. 157-165.

JANKE, H. *Avaliação ecotoxicológica da adição de nitrato em sedimentos eutrofizados da Represa Ibirité (Betim – MG): Experimentos em microcosmos*. São Carlos –SP. Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde- UFSCar. Dissertação de mestrado, 2008. 83p.

JANKE, H.; YAMADA, T.M.; BERALDO, D.A.S.; BOTTA, C.M.R.; NASCIMENTO, M.R.L. & MOZETO, A.A. "Assessment of the acute toxicity of eutrophic sediments after the addition of calcium nitrate (Ibirité reservoir, Minas Gerais-SE Brazil): Initial laboratory experiments". *Brazilian Journal of Biology*. IN PRESS.

JEPPESEN, E.; SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J.P.; HAVENS, K.E.; ANNEVILLE, O.; CARVALHO, L.; COVENEY, M.F.; DENEKE, R.; DOKULIL, M.T.; FOY, B.; GERDEAUX, D.; HAMPTON, S.E.; HILT, S.; KANGUR, K.; HLER, J.; LAMMENS, E.H.H.R.; LAURIDSEN, T.L.; MANCA, M.; MIRACLE, M.R.; MOSS, B.; NO GES, P.; PERSSON, G.; PHILLIPS, G.; PORTIELJE, R.; ROMO, S.; SCHELSKE, C.L.; STRAILE, D.; TATRAI, I.; WILLE' N, E. & WINDER, M. "Lake responses to reduced nutrient loading – an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies". *Freshwater Biology*, **50**: 1747, 2005.

JOHANNESSON, K.H. & LYONS, W.B. "The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing". *American Society of Limnology and Oceanography, Inc. Limnol. oceanogr.*, 39(5): 1141, 1994.

JOHNGEN, T. "Standard operating procedures for determining total phosphorus, available phosphorus and biogenic silica concentrations of Lake Michigan sediments and sediment trap material", 1996. 307-310 p.

JOHNSON, R.A. & WICHERN, D.W. Applied multivariate statistical analysis. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1982. 594 p.

JORGENSEN, S.E. *Ecosystem Ecology*. Amsterdam, Elsevier, 2009. 521p.

JUGNIA, L-B.; DEBROAS, D.; ROMAGOUX, J-C. & DÉVAUX, J. "Initial results of remediation activities to restore hypereutrophic Villerest Reservoir (Roanne, France)". *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, **9**: 109, 2004.

KEILLOR, P. *Deciding About Sediment Remediation. A step-by-step Guide to making the decisions*. University of Wisconsin Sea Grant Institute, 2007. 71p.

- KLAPPER, H. "Technologies for lake restoration". *J. Limnol.*, 62(1):73, 2003.
- KLEEREBEZEM, R. & MENDEZ, R. "Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification". *Water Science and Technology*, 45(10): 349, 2005.
- KNOWLES, R. "Denitrification". *Microbiological Reviews*, 46(1):43, 1982.
- KOMOR, A. & FOX, P. Evaluation of Denitrification Rates and Mechanisms in Microcosm Experiments with Sediments and Plants. Proceedings of the Water Environment Federation, 75th Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference. Chicago, Illinois – USA pp. 496-514, 2002.
- LEHTORANTA, J. & HEISKANEN, A-S. "Dissolved iron:phosphate ratio as an indicator of phosphate release to oxic water of the inner and outer coastal Baltic Sea". *Hydrobiologia* **492**: 69, 2003.
- LEONARD, E.N.; ANKLEY, G.T. & HOKE, R.A. "Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from Environmental Monitoring and Assessment Program relative to proposed sediment quality criteria for metals". *Environ. Toxicol. Chem.* **15**: 2221, 1996.
- LIU, L.H. & KOENIG, A. "Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments". *Process Biochemistry*, **37**:885, 2002.
- MACDONALD, D.D., IGERSELL, C.G. & BERGER, T.A. "Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems". *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, **39**: 20, 2000.
- MACRAE, J. D. *Use of nitrate to stimulate the biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments*. Departamento Eng. Civil Universidade British Columbia, 1997. Tese de doutorado, 206p.
- MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M. & PARKER, J. *Microbiologia de Brock*. 10<sup>a</sup> ed. São Paulo, Prentice-Hall 2004. p.624
- MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C. & DI CARRO, M. " Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Adriatic Sea". *Environmental Pollution*, **119**: 91, 2002.
- MALDONADO, C.; BAYONA, J.M. & BODINEAU, L. "Sources, distribution and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the northeast Black Sea water". *Environ. Sci. Technol.* **33**: 2693, 1999.
- MARSDEN, S. "Lake restoration by reducing external phosphorus loading: the influence of sediment phosphorus release". *Freshw. Biol.*, **21**:139, 1989.
- MCAULIFFE, T.F.; LUKATELICH, R.J.; MCCOMB, A.J. & QIU, S. "Nitrate applications to control phosphorus release from sediments of a shallow eutrophic estuary: an experimental evaluation". *Mar. Freshwater Res.*, 49(6): 463, 1998.
- MCFARLAND, M.J. & SIMS, R.C. "Thermodynamic framework for evaluating PAH degradation in subsurface". *Groundwater*, 29(6):885, 1991.
- MCINTOSH, J. Phoslock Application – Lake Okareka Final Report. Environment Bay of Plenty. Environmental Publication, 2007.

- MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; DEL ROSO, C. FILLMAN, G. & ZAMBONI, A.J. "Natural and anthropogenic hydrocarbons inputs to sediment of Patos Lagoon estuary, Brazil." *Environmental International*, **31**: 77, 2005.
- MENICONI, M.F.G.; GABARDO, I.T.; CARNEIRO, M.E.R.; BARBANTI, S.M.; SILVA, G.C. & MASSONE, C.G "Brazilian oil spills chemical characterization—case studies". *Environ. Forensics* **3:303**, 2002.
- MEYER, J. S.; SANTORE, R. C.; BOBBITT, J. P.; DEBREY, L. D.; BOESE, J. C.; PAQUIN, P. R.; ALLEN, H. E.; BERGMAN, H. L. & DITORO, D. M. "Binding of nickel and Copper to Fish Gills Predicts Toxicity When Water Hardness Varies, But Free-Ion Activity Does Not". *Environ. Sci. Technol.* **33**(6): 913, 1999.
- MOON, H. S.; AHN, K. H.; LEE, S.; NAM, K. & KIM, J. Y. "Use of autotrophic sulfur-oxidizers to remove nitrate from bank filtrate in a permeable reactive barrier system". *Environmental Pollution* **129**(3): 499, 2004.
- MORAES, B.S. *Utilização de Sulfetos como Doador de Elétrons para a Desnitrificação Autotrófica Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário*. São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento - EESC-USP, 2009. Dissertação de mestrado, 105p.
- MORENO, P. & CALLISTO, M. "Benthic macroinvertebrates in the watershed of an urban reservoir in southeastern Brazil". *Hydrobiologia*, **560**:311, 2006.
- MORSE, J. W. & ARAKAKI, T. "Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS)" *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(15): 3635, 1993.
- MORTIMER, C.H. "The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes (Parts I and II)". *J. Ecol.* **29**:280, 1941.
- MOSTAFA, A.R.; BARAKAT, A.O.; QIAN, Y. & WADE, T.L. "Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of the Western Harbour of Alexandria, Egypt". *J. Soil & Sediment*, **3**(3): 173, 2003.
- MOZETO, A.A. & ALBUQUERQUE, A.L.S. "Biogeochemical properties at the Jataí ecological Station Wetlands (Moji-Guaçu River, São Paulo, SP)". *Ciênc. cult.* **49**(1/2):25, 1997.
- MOZETO, A.A. Projeto Ibirité – Relatório nº 1 – Relatório Final. Parte I: Avaliação de dados preteritos. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – DQ/UFSCar. São Carlos - SP. 23 p., 2002.
- MOZETO, A.A. Projeto Ibirité – Relatório nº 6 – Relatório Final. Parte I: Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes da represa do Ibirité. Parte II: Origem e geocronologia de sedimentos da represa do Ibirité (MG). Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. DQ/UFSCar. São Carlos - SP. 116 p, 2003.
- MOZETO, A.A. Projeto Ibirité – Aditivos de Recursos. Determinação da barimetria da Represa Ibirité e da vazão e cargas de nutrientes e metais/metaloídes dos cursos d'água afluentes-REGAP/Petrobras. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. DQ/UFSCar. São Carlos - SP. 50 p., 2004.
- MOZETO, A.A.; SILVÉRIO, P.F.; NASCIMENTO, M.R.L. "Fontes, partição, biodisponibilidade e toxicidade de metais/metaloídes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e alifáticos dos sedimentos da represa Ibirité-REGAPPetrobras) e seus tributários (Betim, MG-Brasil)". *VII Congresso SETAC-LA*. Santiago - Chile, 2005.

- MOZETO, A.A. “Coleta de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais, Extração de Águas Intersticiais e Determinação Granulométrica”. *IN: Métodos de Coleta, Análises Físico-químicas e Ensaio biológicos e Ecotoxicológicos de sedimento de água doce*. MOZETO, A.A.; UMBBUZEIRO, G.A. & JARDIM, W.F. (Eds.). Editora Cubo Multimídia, 2006. p. 25-36.
- MOZETO, A.A.; UMBBUZEIRO, G.A. & JARDIM, W.F. Métodos de Coleta, Análises Físico-químicas e Ensaio biológicos e Ecotoxicológicos de sedimento de água doce. Editora Cubo Multimídia, 2006. p. 197.
- MOZETO, A.A. Projeto Ibirité, Fase II – Relatório nº 2 – Confirmação de Diagnóstico Ambiental da Represa Ibirité. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – DQ/UFSCar. São Carlos - SP. 87 p., 2008.
- MOZETO, A.A.; YAMADA, T.M.; JANKE, H.; NASCIMENTO, M.R.L.; RIETZLER, A.; BOTTA, C.; FONSECA, A.L.; ZANETTE, C.; FARIA, B.; PLATTE, E. Contaminated sediment assessment and remediation: a case study of Ibirité Dam (Minas Gerais, Brazil). 5TH SETAC World Congress. Sydney, Austrália. 2008.
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S.D. “Bottom sediment sampling”. *IN: Handbook of techniques for aquatic sediments sampling*. 2ª ed. Boca Raton, CRC Press,1994.
- MURPHY, T.; MOLLER, A.; BROUWER, H. “In situ treatment of Hamilton Harbour sediment.” *Journal of Aquatic Ecosystem Health and Management* 4(3): 195, 1995.
- MURPHY, T.P.; LAWSON, A.; KUMAGAI, M.; BABIN, J. “Review of emerging issues in sediment treatment”. *Journal of Aquatic Ecosystem Health and Management* ,2: 419, 1999.
- NALEWAJKO, C. & MURPHY, T.P. “A bioassay to assess the potential effects of sediment resuspension on phytoplankton community composition”. *Journal of Applied Phycology* 10: 341, 1998.
- NASCIMENTO, M.R.L. *Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais e Metalóides em Sedimentos Limnicos e Fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP*. São Carlos, Departamento de Química – UFSCar, 2003. Tese de doutorado, 120p.
- NOTAR, M.; LESKOVSEK, H. & FAGANELI J. “Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea”. *Marine pollution Bulletin*, 42(1): 36, 2001.
- ÖZKUNDAKCI, D. & HAMILTON, D. Recent studies of sediment capping and flocculation for nutrient stabilization. Report 53. Centre of biodiversity and ecology research. University of Waikato, New Zealand. 25 p. 2006.
- PETERSON, S.A.; SANVILLE, W.D.; STAY, F.S. & POWERS, C.F. Nutrient Inactivation as a Lake Restoration Procedure - Laboratory Investigations. National Environmental Research Center (USEPA). Report number: EPA-660/3-74-032, 1974.
- PHILLIPS, G.; KELLY, A.; PITT, J.; SANDERSON, R. & TAYLOR, E. “The recovery of a very shallow eutrophic lake, 20 years after the control of effluent derived phosphorus”. *Freshwater Biology*, 50(10): 1628, 2005.
- POCOCK, G Phosphorus limitation as a method of cyanobacterial bloom control. Petroria, África do Sul. Universidade de Petroria. 2008. Disponível em:

<http://upetd.up.ac.za/thesis/available/etd-05302009-120841>. Acessado em outubro de 2010.

PREPAS, E.E. & CHARETTE, T. "Worldwide Eutrophication of Water Bodies: Causes, Concerns, Controls". *IN: Treatise on Geochemistry*. HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. Elsevier, 2003. p. 311-331.

QIAO, M.; WANG, C.; HUANG, S.; WANG, D. & WANG, Z. "Composition, sources and potential toxicological significance of PAHs in surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China". *Environmental International*, **32**:28, 2006.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. Tratamento de resíduos. nº 495. 2010. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/index.php>. Acessado em novembro de 2010.

REYES-AVILA, J.; RAZO-FLORESA, E. & GOMEZB, J. "Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification". *Water Research*, **38**:3313, 2004.

RIETZLER, A.C.; BOTTA, C.R.M.; FONSECA, A.L.; RIBEIRO, M.M.; MARTINS, F.G.; YAMADA, T.M.; JANKE, H.; MARCOS R. L. DO NASCIMENTO; MOZETO, A. A.; FARIA, B.M. & PLATTE, E.B. "Avaliação e identificação da toxicidade como ferramenta de gestão da remediação dos sedimentos contaminados da represa Ibirité (MG, Brasil)". *X Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia (X ECOTOX)*, Bento Gonçalves - RS, 2008.

RIPL, W. "Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate – A new lake restoration method." *Ambio*, 5(3):132, 1976.

RENHOLDS, J. In Situ Treatment of Contaminated Sediments. Preparado para USEPA. Disponível em: <http://www.clu-in.net/products/intern/renhold.htm> . Acessado em novembro de 2010.

ROBB, M.; GREENOP, B; GOSS, Z.; DOUGLAS, G. & ADENEY, J. "Application of *Phoslock*<sup>TM</sup>, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings." *Hydrobiologia*, 494(1-3):237, 2003.

ROS, M. "Denitrification kinetics in an activated sludge system". *Wat. Sci. Tech.*, 32(9-10):323, 1995.

ROSS, G.; HAGHSERESHT, F. & CLOETE, T.E. "The effect of pH and anoxia on the performance of *Phoslock*<sup>®</sup>, a phosphorus binding clay". *Harmful Algae*, 7(4):545, 2008.

RULKENS, W. "Introduction to the treatment of polluted sediments" *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **4**:213, 2005.

RULLEY, J.E. & RUSCH, K.A. "An assessment of long-term post-restoration water quality trends in a shallow, subtropical, urban hypereutrophic lake". *Ecological Engineering*, **19**:265, 2002.

SCHAUSER, I; CHORUS, I. & LEWANDOWSKI J. "Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes". *Acta hydrochim. hydrobiol*, 34(4):325, 2006.

SCHINDLER, D. W. "Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management". *Nature*. 184:897. 1974.

- SCHINDLER, D.W. "Evolution of phosphorus limitation in lakes: Natural mechanisms compensate for deficiencies of nitrogen and carbon in eutrophied lakes". *Science*, 195:260, 1977.
- SCHINDLER, D. W; R. E. HECKY, R.E.; FINDLAY, D.L.; STAINTON, M.P.; PARKER, B.R.; PATERSON, M.J.; BEATY, K.G.; LYNG, M. & KASIAN, S.E.M. "Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment". *Proc Natl Acad Sci USA*, **105**:11254, 2008.
- SCHWARZENBACH, R. "The challenge of micropollutants in aquatic systems". *Science*, **313**:1071, 2006.
- SHAO, M.; ZHANG, T. & FANG, H.H.P. "Autotrophic denitrification and its effects on metal speciation during marine sediment remediation". *Water Research*, **43**:2961, 2009.
- SILLIMAN, J.E. & SCHELSKE, C.L. "Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida". *Organic Geochemistry*, **34**:253, 2003.
- SILVÉRIO, P.F. *Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório*. São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 2003. Tese de Doutorado, 132p.
- SMELTZER, E. "A successful Alum/Aluminate Treatment of Lake Morey, Vermont". *Lake and Reservoir Management*, 6(1):9, 1990.
- SMITH, V.H.; TILMAN, G.D. & NEKOLA, J.C. "Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems". *Environmental Pollution*, **100**:179, 1999.
- SMITH, V.H. "Eutrophication of Freshwater and Coastal Marine Ecosystems. A Global Problem". *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 10(2):126, 2003.
- SMITH, V.H. "Eutrophication". *IN: Encyclopedia of inland waters*. LIKENS, G.E. (Ed.). Oxford, Academic Press, 2009. p. 61-73.
- SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.H. & EWALD, M. "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas". *Marine pollution Bulletin*, 40(5):387, 2000.
- SØNDERGAARD, M.; JEPPESEN, E.; LAURIDSEN, T.L.; SKOV, C.; VAN NES, E.H.; ROIJACKERS, R.; LAMMENS, E. & PORTIELJE, R. "Lake restoration: successes, failures and long-term effects". *Journal of Applied Ecology* **44**:1095, 2007.
- STAUBER, J.L. Toxicity testing of modified clay leachates using freshwater organisms. CSIRO Centre for Advanced Analytical Chemistry Energy Technology. Report no. ET/IR267R. Prepared for CSIRO Land and Water. 2000
- STONE, M. & DROPPA, I. G. "Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada." *Environmental Pollution*, 93(3): 353, 1996.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1996. 1022 pp.

SUTHERSAN, S.S. Remediation engineering: design concepts, 1<sup>a</sup> Ed., Boca Raton - Florida, CRC Press, 1999. 362p.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements – Method 200.2, 1991.

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

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Separatory funnel liquid-liquid extraction – Method 3510C, 1996a.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Acid Digestion of Sediments, Sludges and soil – Method 3050B, 1996b.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Ultrasonic extraction - Method 3550B, 1996c.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Sílica Gel Cleanup – Method 3630C, 1996d.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Semivolatiles organic compounds by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) – Method 8270D, 1998.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Equilibrium partitioning sediments guidelines (ESGs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc). Washington, DC. (EPA/822/ R 00/ 005). 2000.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Determinative Chromatographic Separations – Method 8000C, 2003.

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

VAIOPOULOU, E.; MELIDIS, P. & AIVASIDIS, A. “Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification”. *Water Research* 39(17):4101, 2005.

VAN DER MOLEN, D.T. & BOERS, P.C “Influence of internal loading on phosphorus concentration in shallow lakes before and after reduction of the external loading”. *Hydrobiologia*, **275/276**:379, 1994.

VAN HAANDEL, A.C. & VAN DER LUBBE, J.G.M. *Handbook Biological Waste Water Treatment - Design and Optimisation of Activated Sludge System*. Leidschendam, Quist, 2007. p. 560.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.G.; NEILL, G.P. & BAVOR JUNIOR, H.J. “Identification of natural, antropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments”. *Sci. Total Environ.*, **112**:203, 1992.

VOPEL, K.; GIBBS, M.; HICKEY, C.W. & QUINN J. “Modification of sediment-water solute exchange by sediment-capping materials: effects on O<sub>2</sub> and pH.” *Marine and Freshwater Research*, **59**:1101, 2008.

- WANG, S.; XIANGCAN, J.; QINGYUN, B.; HAIQING, L. & FENGCHANG, W. "Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of the shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River region, China". *Environ. Earth. Sci.* **60**:1491, 2010.
- WILLIAMS, J. D. H., SHEAR H. & THOMAS, R. L. "Availability to *Scenedesmus yuadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes". *Limnol. Oceanogr.*, 25(1):1, 1980.
- XU, H.; ZHANG, J. & GAO, Y. "Experiment Study on the Removal of Phosphorus in Eutrophic Water Bodies by the Utilization of Mineral Calcite". *Earth Science Frontiers*, 15(4):138, 2008.
- YAMADA, T.M. *Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos*. São Carlos, Departamento de Química – UFSCar, 2006. Dissertação de mestrado, 86 p.
- YAMADA, T.M.; SOUZA, D.A.; MORAIS, C.R. & MOZETO, A.A. "Validation of a Method for the Analysis of PAHs in Bulk Lake Sediments Using GC–MS". *Journal of Chromatographic Science*, **47**:794, 2009.
- YANG, G.P. "Polycyclic aromatic hydrocarbon in the sediments of the South China Sea." *Environmental Pollution*, **108**:163, 2000.
- YE, R.W.; AVERILL, B.A. & TIEDJE, J.M. "Denitrification: Production and Consumption of Nitric Oxide". *Applied and Environmental Microbiology*, 60(4):1053, 1994.
- YIM, J. H.; KIM, W. K. & KIM, S. D. "Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using *Daphnia magna*: Prediction of acid mine drainage toxicity". *Journal of Hazardous Materials*, 138(1):16, 2006.
- ZHENG, E.Y. & VISTA, C.L. "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by composition indices of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environ. Toxicol. Chem.*, 16(2):179, 1997.
- ZHANG, T.C. & LAMPE, D.G. "Sulfur:Limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments". *Wat. Res.*, 33(3):599, 1999.
- ZHOU, Q.; GIBSON, C. E. & ZHU, Y. "Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK". *Chemosphere* 42(2):221, 2001.

## APÊNDICES

## APÊNDICE I

TABELA I.1 - Preservação e estocagens das amostras coletadas de água e sedimento.

<b>Matriz</b>	<b>Analito</b>	<b>Frascos</b>	<b>Preservação e Estocagem</b>
Água	<i>Nutrientes Dissolvidos*</i>	Polietileno	Filtração em membranas de acetato de celulose 0,45µm. Refrigeração a 4°C
	<i>Metais, semi-metais e não metais</i>	Polietileno	Ajuste de pH<2 com HNO <sub>3</sub>
	<i>COD</i>	Vidro Âmbar	Filtração em membranas de acetato de celulose 0,45µm. Ajuste de pH<2 com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	<i>N e P totais</i>	Polietileno	Congelamento
Sedimento	<i>Metais, semi-metais e não metais</i>	Polietileno	Refrigeração a 4°C
	<i>HPA e Alcanos</i>	Alumínio	Congelamento

\*Inclui as análises de sulfato, Fe(II), ortofosfato e nitrogênio inorgânico dissolvido

## APÊNDICE II

TABELA II.1 - Limites de quantificação (LQ) e métodos analíticos utilizados na determinação de metais, semi-metals e não metais nas amostras de água ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Elemento	Técnica <sup>1</sup>	LQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Al	ICP-OES	0,1
As	HG-AAS	0,002
Cd	GF-AAS	0,0002
Co	ICP-OES	0,05
Cr	ICP-OES	0,05
Cu	GF-AAS	0,004
Fe	ICP-OES	0,04
Mn	ICP-OES	0,02
Ni	GF-AAS	0,005
Pb	GF-AAS	0,001
Se	HG-AAS	0,010
Zn	ICP-OES	0,02

<sup>1</sup>Métodos:

ICP-OES: Espectrometria de Emissão por Plasma Acoplado Indutivamente

HG-AAS: Espectrofotometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos

GF-AAS: Espectrofotometria de Absorção Atômica com forno de Grafite

## APÊNDICE III

TABELA III.1 – Limites de quantificação (LQ) para o método de HPA nas águas (ng L<sup>-1</sup>).

Composto	LQ (ng L <sup>-1</sup> )
Naftaleno	4,55
Aceanftaleno	0,87
Acenafteno	5,80
Fluoreno	4,33
Fenantreno	3,54
Antraceno	0,92
Fluoranteno	8,10
Pireno	7,01
Benzo(a)antraceno	6,56
Criseno	9,36
Benzo(b)fluoranteno	4,80
Benzo(k)fluoranteno	1,15
Benzo(a)pireno	0,81
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1,62
Dibenzo(a,h)antraceno	2,16
Benzo(g,h,i)perileno	4,55

## APÊNDICE IV

### Análise de Hidrocarbonetos Alifáticos nas amostras de água e sedimento da Etapa de Confirmação de Diagnóstico

As análises foram realizadas através da injeção de 1 µL do extrato em um cromatógrafo a gás modelo GC/MS modelo QP-2010 da marca Shimadzu, operando no modo de varredura do espectro de massas (SCAN). Foi determinada a série de *n*-alcanos entre *n*-C<sub>12</sub> e *n*-C<sub>40</sub>, além dos alcanos isoprenóides pristano e fitano. Na TABELA V.1 estão apresentadas as condições analíticas de operação do GC/MS.

TABELA V.1 – Parâmetros cromatográficos das análises de alcanos na etapa de confirmação de diagnóstico.

Parâmetros Cromatográficos - Alcanos	
<i>Coluna</i>	DB-1MS, 30m x 0,25mm x 0,25µm
<i>Programação rampa</i>	50°C (1min); 16°C/min (320°C por 18 min)
<i>Modo de injeção</i>	Splitless (1 min), seguido de split 1:30
<i>Volume de injeção</i>	1 µL
<i>Tipo de detector</i>	MS
<i>Modo de detecção</i>	SCAN (40-600 u)
<i>Energia de ionização</i>	70 eV
<i>Gás de arraste</i>	Hélio
<i>Temperatura da interface</i>	300 °C
<i>Temperatura do injector</i>	300 °C
<i>Temperatura da fonte de íons</i>	230 °C

No preparo da curva de calibração foi utilizada uma ampola (DRH-008S-R2, Accustandard) contendo uma mistura dos 35 hidrocarbonetos alifáticos. A quantificação foi realizada pelo método do padrão externo. Os cálculos foram realizados segundo o Método 8000C da USEPA (USEPA, 2003). A concentração dos alcanos analisados foi expressa µg kg<sup>-1</sup> de sedimento seco. Os limites de quantificação do método empregado estão descritos na TABELA IV.2.

TABELA IV.2 – Limites de quantificação (LQ) para análise de alcanos nas amostras de água ( $\eta\text{g L}^{-1}$ ) e sedimento ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ ) da etapa de confirmação de diagnóstico.

<b>Composto</b>	<b>LQ (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ (<math>\eta\text{g L}^{-1}</math>)</b>
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	0,12	0,05
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	0,03	0,44
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	0,01	0,48
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	0,13	0,66
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	0,14	0,18
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	0,20	0,39
Pristano	0,05	0,21
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	0,11	0,25
Fitano	0,20	0,21
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	0,07	0,57
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	0,29	0,07
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	0,17	0,14
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	0,02	0,54
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	0,04	0,29
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	0,16	0,21
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	0,08	0,50
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	0,06	0,29
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	0,15	1,18
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	0,08	0,80
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	0,35	0,93
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	0,24	0,79
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	0,28	0,86
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	0,23	0,71
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	0,25	1,16
<i>n</i> -C <sub>34</sub>	0,21	1,14
<i>n</i> -C <sub>35</sub>	0,34	1,27
<i>n</i> -C <sub>36</sub>	0,34	1,55
<i>n</i> -C <sub>37</sub>	0,38	0,70
<i>n</i> -C <sub>38</sub>	0,46	1,12
<i>n</i> -C <sub>39</sub>	0,21	1,58
<i>n</i> -C <sub>40</sub>	0,33	1,32

## APÊNDICE V

TABELA V.1 – Limites de quantificação (LQ) utilizados na determinação MES nas amostras de sedimento ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

MES	LQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Cd	0,05
Cu	1
Pb	10
Ni	5
Zn	1
Ag	2

*Nota: Considerou-se a massa média de sedimento seco de 2 g para um volume extrato de 100 mL.*

## APÊNDICE VI

TABELA VI.1 – Limites de quantificação (LQ) e métodos analíticos utilizados na determinação de metais, semi-metals e não metais nas amostras de sedimento ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Elemento	Técnica <sup>1</sup>	LQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Al	ICP-OES	5
As	HG-AAS	1
Cd	GF-AAS	0,05
Co	ICP-OES	2,5
Cr	ICP-OES	2,5
Cu	ICP-OES	1
Fe	ICP-OES	2,5
Mn	ICP-OES	1
Ni	ICP-OES	5
Pb	ICP-OES	10
Se	HG-AAS	2
Zn	ICP-OES	1

*Nota: Considerou-se a massa de 2,000 g para um volume de extrato de 100 mL.*

<sup>1</sup>Métodos:

ICP-OES: Espectrometria de Emissão por Plasma Acoplado Indutivamente

HG-AAS: Espectrofotometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos

GF-AAS: Espectrofotometria de Absorção Atômica com forno de Grafite

## APÊNDICE VII

TABELA VII.1 – Íons característicos dos 16 HPA prioritários, modificado de USEPA (1998).

Composto	Íon Principal	Íons Secundários
Naftaleno	128	129, 127
Aceanftaleno	152	151, 153
Acenafteno	154	153, 152
Fluoreno	166	165, 167
Fenantreno	178	179, 176
Antraceno	178	176, 179
Fluoranteno	202	101, 203
Pireno	202	200, 203
Benzo(a)antraceno	228	229, 226
Criseno	228	226, 229
Benzo(b)fluoranteno	252	253, 125
Benzo(k)fluoranteno	252	253, 125
Benzo(a)pireno	252	253, 125
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	138, 227
Dibenzo(a,h)antraceno	278	139, 279
Benzo(g,h,i)perileno	278	138, 277

TABELA VII.2 - Padrões internos e seus respectivos grupos de analitos usados na quantificação de HPA.

Naftaleno d <sub>8</sub>	Acenafteno d <sub>10</sub>	Fenantreno d <sub>10</sub>	Criseno d <sub>12</sub>	Perileno d <sub>12</sub>
Naftaleno	Acenafteno Acenaftileno Fuoreno	Fenantreno Antraceno Fluoranteno	Pireno Criseno Benzo(a)antraceno p-terfenil d14	Benzo(b)fluoranteno Benzo(k)fluoranteno Benzo(a)pireno Indeno(1,2,3cd)pireno Benzo(ghi)perileno

## APÊNDICE VIII

TABELA VII.1 – Limites de quantificação (LQ) para o método de HPA em sedimentos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).

Composto	LQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Naftaleno	5,14
Aceanftaleno	4,96
Acenafteno	4,71
Fluoreno	6,30
Fenantreno	4,25
Antraceno	6,00
Fluoranteno	9,91
Pireno	6,78
Benzo(a)antraceno	4,68
Criseno	1,78
Benzo(b)fluoranteno	1,86
Benzo(k)fluoranteno	5,64
Benzo(a)pireno	1,36
Indeno(1,2,3-cd)pireno	4,51
Dibenzo(a,h)antraceno	3,81
Benzo(g,h,i)perileno	7,47

## APÊNDICE IX

TABELA IX.1 – Limites de quantificação (LQ) para o método de Alcanos em sedimentos ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ ).

Composto	LQ ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	7,12
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	10,49
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	7,76
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	3,09
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	9,41
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	4,91
Pristano	3,23
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	1,48
Fitano	1,32
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	12,73
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	3,97
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	5,08
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	30,18
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	25,89
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	17,14
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	17,63
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	8,44
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	23,44
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	28,48
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	19,40
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	9,67
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	22,04
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	23,21
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	47,76
<i>n</i> -C <sub>34</sub>	35,32
<i>n</i> -C <sub>35</sub>	44,33
<i>n</i> -C <sub>36</sub>	14,13
<i>n</i> -C <sub>37</sub>	49,09
<i>n</i> -C <sub>38</sub>	45,05
<i>n</i> -C <sub>39</sub>	38,45
<i>n</i> -C <sub>40</sub>	28,62

## APÊNDICE X

TABELA X.1 – Valor certificado e valor recuperado para metais no material de referência certificado NIST-1944.

Elemento	Valor certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Valor recuperado (mg kg <sup>-1</sup> )
Ag	6,4 ± 1,7	4,16±0,1
Al	53300 ± 4900	46824±1961
As	18,9 ± 2,8	20,05±0,6
Ca	10000 ± 1000	9486±59
Cd	8,8 ± 1,4	7,07±0,2
Co	14 ± 2	15,65±0,4
Cr	266 ± 24	221±10
Cu	380 ± 40	346±9
Fe	35300 ±1600	32349±1053
Mn	505 ± 25	414,5±9,2
Ni	76,1 ± 5,6	62,5±2,1
Pb	330 ± 48	348±28
Se	1,4 ± 0,2	0,875±0,1
Ti	4300 ± 300	4449±251
V	100 ± 9	87,3±0,7
Zn	656 ± 75	598±11

## APÊNDICE XI

TABELA XI.1 – Valor certificado e valor recuperado para HPA no material de referência certificado HS-6 (*'Harbour Marine Sediment Reference Material for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons'*) e recuperação de sedimento fortificado (*'spike'*) para HPA.

Composto	Valor certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Valor recuperado (mg kg <sup>-1</sup> )	Recuperação 'Spike' (%)
Naftaleno	4,1±1,1	2,09±0,26	86
Aceanftaleno	0,19±0,05	0,25±0,03	68
Acenafteno	0,23±0,07	0,09±0,01	81
Fluoreno	0,47±0,12	0,28±0,02	90
Fenantreno	3±0,6	3,17±0,29	102
Antraceno	1,1±0,4	0,98±0,11	61
Fluoranteno	3,54±0,65	4,58±0,81	106
Pireno	3±0,6	3,16±0,61	88
Benzo(a)antraceno	1,8±0,3	2,00±0,41	103
Criseno	2±0,3	2,64±0,67	108
Benzo(b)fluoranteno	2,8±0,6	3,65±0,67	104
Benzo(k)fluoranteno	1,43±0,15	1,40±0,22	100
Benzo(a)pireno	2,2±0,4	1,46±0,25	68
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1,95±0,58	1,56±0,56	83
Dibenzo(a,h)antraceno	0,49±0,16	0,31±0,10	93
Benzo(g,h,i)perileno	1,78±0,72	1,06±0,45	93

## APÊNDICE XII

TABELA XII.1 – Valores de recuperação de sedimento fortificado (*'spike'*) para alcanos

Composto	Recuperação ' <i>Spike</i> ' (%)
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	67,92
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	90,42
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	84,89
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	84,54
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	85,54
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	88,38
Pristano	79,55
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	92,62
Fitano	82,97
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	93,04
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	90,36
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	82,40
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	90,06
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	88,79
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	112,87
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	88,36
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	110,88
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	102,10
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	105,80
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	94,51
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	87,96
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	91,17
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	86,95
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	90,45
<i>n</i> -C <sub>34</sub>	89,44
<i>n</i> -C <sub>35</sub>	92,68
<i>n</i> -C <sub>36</sub>	132,38
<i>n</i> -C <sub>37</sub>	104,92
<i>n</i> -C <sub>38</sub>	108,70
<i>n</i> -C <sub>39</sub>	107,18
<i>n</i> -C <sub>40</sub>	109,63

## APÊNDICE XIII

### Determinação de Nutrientes nas Amostras de Água da Etapa de Confirmação de Diagnóstico

As concentrações de nitrito, nitrato, amônio e ortofosfato nas amostras de água foram baseadas em análises colorimétricas e realizadas em um espectrofotômetro portátil da marca HACH, modelo DR-2010, utilizando cubetas de 2,5 cm.

#### A - Nitrato

A determinação de nitrato foi realizada através do Método Hach 8507. Este procedimento utiliza 30 mL de amostra aos quais são adicionados o conteúdo de um pacote de reagente sólido “*Nitraver 6*”. Após 3 minutos de agitação e 2 minutos de reação a leitura foi realizada em  $\lambda = 507$  nm. O princípio deste método se baseia na redução do nitrato presente na amostra a nitrito, através do cádmio metálico reduz o nitrato presente na amostra a nitrito, que é determinado como descrito no B. O resultado é expresso em  $\text{mg L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ . O limite de quantificação determinado para este método foi de  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### B - Nitrito

A análise de nitrito foi realizada através do Método Hach 8192. Este procedimento utiliza 10 mL de amostra aos quais são adicionados o conteúdo de um pacote de reagente sólido “*Nitriver 3*”. Após 20 minutos de reação a leitura foi realizada em  $\lambda = 507$  nm. O princípio deste método se baseia na formação de um sal intermediário de diazoto. Este, por sua vez, reage com o ácido cromotrófico para produzir um complexo rosa, cuja intensidade é proporcional à quantidade de nitrito presente na amostra que é expressa em  $\text{mg L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$ . O limite de quantificação determinado para este método foi de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### C - Amônia

A determinação de amônia foi realizada através do Método Hach 8155. Este procedimento utiliza 10 mL de amostra aos quais são adicionados o conteúdo

de um pacote de reagente sólido “*Ammonia Salicylate Reagent 3*”. Após 3 minutos de reação a leitura foi realizada em  $\lambda = 655$  nm. O princípio deste método se baseia na reação da amônia e cloro para formar a monocloroamina, que por sua vez reage com o salicilato para formar o 5-aminosalicilato, o qual é oxidado na presença do catalisador nitroprussiato de sódio para formar um composto de cor azulada. Essa coloração é mascarada pela cor amarelada do excesso de reagente, e forma uma solução final esverdeada proporcional à quantidade de amônia presente na amostra que é expressa em  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{N-NH}_4^+$ . O limite de quantificação determinado para este método foi de  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### **D - Ortofosfato**

A determinação de ortofosfato foi realizada através do Método Hach 8178. Este procedimento utiliza 25 mL de amostra aos quais são adicionados 1 mL do reagente “*Molybdate Reagent*” e 1 mL “*Amino Acid Reagent*”. Após 10 minutos de reação a leitura foi realizada em  $\lambda = 485$  nm. O princípio deste método se baseia na reação do molibdato e ortofosfato em meio ácido para formar um complexo de fosfomolibdato. O complexo é reduzido pelo ácido ascórbico formando um composto de molibdênio de coloração azul proporcional à quantidade de ortofosfato presente na amostra que é expressa em  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{P-PO}_4^{3-}$ . O limite de quantificação determinado para este método foi de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ .

## APÊNDICE XIV

### Determinação de N e P totais nas Amostras de Água da Etapa de Confirmação de Diagnóstico

As análises de nitrogênio e fósforo total nas amostras de água foram realizadas no Laboratório de Limnologia do Departamento de Hidrobiologia da UFSCar.

A concentração de nitrogênio total foi determinada segundo o método clássico Kjeldahl, que compreende duas etapas: (1) a digestão da amostra, para converter o N-orgânico a íons amônio e (2) determinação desses íons no digerido, após destilação em arraste de vapor d'água, após forte alcalinização do meio. Nesta etapa, o sulfato de amônio resultante da digestão é aquecido com base, NaOH, promovendo o desprendimento da amônia (NH<sub>3</sub>). A amônia é, então, recolhida em uma solução de ácido bórico (ácido muito fraco) e a espécie N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> determinada por titulação acidimétrica. O limite de quantificação para este método foi de 3 mg L<sup>-1</sup>.

Na determinação de P total as amostras de água, sem filtração prévia, são digeridas com um oxidante (persulfato de potássio) que converte o fosfato orgânico em íons ortofosfato. Em solução ácida, o íon ortofosfato forma um complexo amarelo com o molibdato, o qual é reduzido a um complexo de coloração azul pelo ácido ascórbico. Os íons antimônio são utilizados para estimular esta redução. O limite de quantificação para este método foi de 25 µg L<sup>-1</sup>.

## APÊNDICE XV

TABELA XV.1 - Concentração (mg kg<sup>-1</sup>) de metais, semi-metais e não- metais biodisponíveis nos sedimentos da Represa Ibitaré e tributários determinados na etapa de confirmação de diagnóstico e comparação com valores numéricos de VGQS (BURTON, 2002).

Ponto	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )											
	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
P1C	14973,84	< 0,02	< 0,0010	11,67	< 0,050	22,35	53.422,61	354,89	<b>22,60</b>	16,39	< 0,04	49,10
P1D	6396,16	< 0,02	< 0,0010	4,75	< 0,050	3,25	49.645,39	634,62	5,00	12,49	< 0,04	23,94
P02	57955,96	2,40	< 0,0010	15,09	< 0,050	<b>139,51</b>	54.981,11	670,17	<b>28,45</b>	<b>39,32</b>	< 0,04	77,56
P03	54939,57	1,50	0,07	12,49	< 0,050	<b>170,81</b>	45.270,02	519,43	<b>24,97</b>	<b>41,45</b>	< 0,04	73,82
P04	51103,60	2,44	< 0,0010	14,91	< 0,050	<b>115,83</b>	11.393,16	448,90	<b>28,83</b>	<b>33,31</b>	< 0,04	74,97
Controle	5339,32	< 0,02	< 0,0010	4,39	6,99	15,97	190.169,66	1057,88	9,48	13,97	< 0,04	51,80
<b>TEL<sup>(1)</sup></b>	-	-	<b>0,6</b>	-	<b>37,3</b>	<b>35,7</b>	-	-	<b>18</b>	<b>35</b>	-	<b>123</b>
<b>PEL<sup>(1)</sup></b>	-	-	<b>3,5</b>	-	<b>90</b>	<b>197</b>	-	-	<b>36</b>	<b>91,3</b>	-	<b>315</b>

Em laranja: valores acima de TEL

Em vermelho: valores acima de PEL

<sup>(1)</sup> BURTON, G.A, Jr. "Sediment quality criteria in use around the world". *Limnology*, 3:65, 2002.

## APÊNDICE XVI

TABELA XVI.1 - Concentração de HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) nos sedimentos da Represa Ibitaré e tributários determinados na etapa de confirmação de diagnóstico e comparação com os valores numéricos de VGQS Canadense (CCME, 2003).

Composto	P1C	P1D	P02	P03	P04	Controle	TEL <sup>(1)</sup>	PEL <sup>(1)</sup>
<i>Naftaleno</i>	5,922	<5,14	18,92	9,10	14,460	<5,14	34,6	391
<i>Acenaftileno</i>	<4,96	<4,96	<4,96	<4,96	<4,96	<4,96	5,87	128
<i>Acenafteno</i>	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	6,71	88,9
<i>Fluoreno</i>	<6,3	<6,3	10,79	<6,3	<6,3	<6,3	21,2	144
<i>Fenantreno</i>	6,969	<4,25	15,15	9,79	9,088	6,113	41,9	515
<i>Antraceno</i>	<6	<6	10,03	6,05	6,473	<6	46,9	245
<i>Fluoranteno</i>	<9,91	<9,91	9,33	6,71	<9,91	<9,91	111	2355
<i>Pireno</i>	11,514	<6,78	15,02	8,00	<6,78	<6,78	53	875
<i>Benzo(a)antraceno</i>	7,453	5,767	22,85	13,80	14,798	<4,68	31,7	385
<i>Criseno</i>	6,480	<1,78	9,05	7,72	4,089	<1,78	57,1	862
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	5,169	<1,86	14,75	9,82	8,166	<1,86	-	-
<i>Benzo(a)pireno</i>	18,194	<1,36	23,29	16,87	15,651	5,821	31,9	782
<i>Indeno(1,2,3-cd)pireno</i>	<4,51	<4,51	9,80	5,82	4,936	<4,51	-	-
<i>Dibenzo(a,)antraceno</i>	<3,81	<3,81	9,15	6,53	6,011	<3,81	-	-
<i>Benzo(ghi)perileno</i>	<7,47	<7,47	12,73	7,62	<7,47	<7,47	-	-
<i>Total</i>	61,70	5,77	180,87	107,83	83,67	11,93	-	-

Em laranja: valores acima de TEL

Em vermelho: valores acima de PEL

<sup>(1)</sup>CCME – Canadian Council of Ministers of Environment. Canadian sediment guidelines for protection of aquatic life. Summary Table, 2003.

## APÊNDICE XVII

TABELA XVII.1 - Concentração de HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) nas amostras sedimento utilizadas nos ensaios em microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Composto	HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) - CONTROLE									
	T=0	DP	T=5 dias	DP	T=25 dias	DP	T=85 dias	DP	T=145 dias	DP
Naftaleno	5,75	0,54	<5,14	-	<5,14	-	<5,14	-	<5,14	-
Acenaftaleno	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-
Acenafteno	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-
Fluoreno	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-
Fenantreno	7,86	1,91	5,29	0,54	5,40	0,59	5,49	1,18	5,09	0,10
Antraceno	6,58	1,01	7,23	0,03	6,42	0,73	6,17	0,30	6,63	0,58
Fluoranteno	10,12	0,37	<9,91	-	<9,91	-	10,06	0,26	9,98	0,12
Pireno	13,55	3,29	10,80	2,04	13,75	1,31	13,86	1,31	16,76	1,02
Benzo(a)antraceno	5,85	0,83	6,68	0,48	6,27	1,47	6,72	0,82	6,50	0,46
Criseno	12,18	0,21	11,11	2,26	12,39	0,18	13,82	0,83	13,66	1,38
Benzo(b)fluoranteno	5,81	0,70	5,71	1,77	6,46	1,06	6,92	2,00	6,45	0,60
Benzo(k)fluoranteno	8,38	2,01	9,89	1,97	7,92	0,45	8,86	2,50	6,88	1,19
Benzo(a)pireno	14,52	1,65	22,91	4,26	21,68	1,12	17,78	1,45	15,83	0,79
Indeno(1,2,3-cd)pireno	8,32	1,13	10,96	2,05	9,12	1,41	8,26	1,10	8,20	0,37
Dibenzo(a,h)antraceno	12,33	1,21	15,97	1,32	12,14	3,13	10,47	3,26	10,68	1,25
Benzo(g,h,i)perileno	7,26	2,68	11,92	0,50	10,58	2,95	8,95	2,69	7,63	1,55
TOTAL	134,49	9,39	149,47	6,63	143,13	3,77	138,45	9,96	135,59	4,94

Composto	HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) - TRATAMENTO									
	T=0	DP	T=5 dias	DP	T=25 dias	DP	T=85 dias	DP	T=145 dias	DP
Naftaleno	5,45	0,63	<5,14	-	6,21	0,55	<5,14	-	<5,14	-
Acenaftaleno	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-	<4,96	-
Acenafteno	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-	<4,71	-
Fluoreno	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-	<6,3	-
Fenantreno	4,34	2,94	5,89	0,24	6,21	0,85	5,34	0,67	5,08	0,18
Antraceno	7,16	1,07	7,15	0,54	6,71	1,24	7,35	0,72	6,48	0,11
Fluoranteno	<9,91	-	<9,91	-	<9,91	-	<9,91	-	<9,91	-
Pireno	11,91	1,30	12,38	0,30	12,01	1,63	14,94	2,06	13,62	0,72
Benzo(a)antraceno	6,25	0,86	6,43	0,89	5,81	0,95	5,29	0,67	4,82	0,18
Criseno	12,04	2,28	11,22	1,06	11,11	3,07	10,12	1,53	10,60	1,31
Benzo(b)fluoranteno	6,88	0,55	6,71	2,77	5,31	1,44	5,00	0,68	5,01	0,31
Benzo(k)fluoranteno	7,74	1,01	11,28	0,20	8,44	0,15	8,30	1,56	7,01	1,23
Benzo(a)pireno	16,76	1,81	21,13	1,48	15,46	2,20	15,07	2,24	16,52	2,01
Indeno(1,2,3-cd)pireno	9,13	1,51	9,80	0,75	9,02	0,28	7,93	0,89	6,72	0,55
Dibenzo(a,h)antraceno	11,25	1,30	13,57	1,33	12,57	0,63	10,66	0,18	9,83	1,21
Benzo(g,h,i)perileno	9,00	0,30	8,56	0,10	8,85	1,06	7,94	0,63	7,68	0,90
TOTAL	133,77	3,00	145,14	3,39	133,59	9,84	128,95	7,84	124,39	6,13

## APÊNDICE XVIII

TABELA XVIII.1 - Concentração de alcanos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) nas amostras sedimento utilizadas nos ensaios em microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Composto	Alcanos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) - CONTROLE									
	T=0	DP	T=5 dias	DP	T=25 dias	DP	T=85 dias	DP	T=145 dias	DP
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	78,9	2,8	98,3	10,3	108,7	21,5	100,8	47,9	55,9	10,7
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	61,8	7,4	107,2	4,4	91,7	28,4	155,6	42,7	52,4	6,5
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	186,2	3,7	101,4	8,0	256,8	43,1	157,1	33,4	150,0	9,4
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	224,0	19,0	275,3	14,8	417,3	179,2	349,9	65,4	381,5	95,1
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	201,8	14,2	148,2	21,8	232,7	6,8	162,3	43,4	153,1	18,0
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	994,8	81,3	1045,3	151,8	1027,5	288,5	837,5	68,7	691,8	25,8
Pristano	213,9	49,0	139,6	34,2	160,6	127,5	63,9	12,3	62,9	7,1
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	282,3	31,0	257,8	37,1	388,1	153,6	298,7	63,2	239,8	24,8
Fitano	245,0	19,0	281,1	53,2	425,9	134,4	341,1	45,0	246,8	8,6
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	369,7	38,8	580,2	125,2	755,2	154,8	642,6	150,3	544,3	10,4
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	772,8	202,2	303,6	64,9	328,2	115,5	351,0	41,6	1015,0	3,7
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	245,0	24,0	425,5	13,5	575,2	84,9	769,7	189,0	443,4	62,1
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	197,0	28,1	485,5	324,5	389,9	124,5	294,6	33,6	475,6	80,1
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	891,9	363,2	450,7	41,1	855,5	306,3	877,4	278,6	959,1	138,4
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	579,7	217,6	624,3	43,9	694,3	364,5	556,3	81,0	472,9	0,7
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	640,1	37,5	631,3	140,9	670,8	131,7	647,0	86,4	376,9	14,6
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	1325,3	24,9	716,3	93,7	432,2	215,9	517,5	54,5	996,4	8,3
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	1599,8	120,0	1106,9	41,7	777,2	100,2	857,3	49,0	628,3	99,9
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	1188,8	189,6	777,1	209,4	418,9	120,0	162,2	78,6	390,5	65,1
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	1726,8	171,4	1053,7	176,4	890,2	43,5	837,3	160,3	372,4	35,5
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	1403,6	257,1	1124,5	211,8	615,6	331,8	332,1	53,8	376,6	45,5
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	1586,6	200,6	1311,3	251,3	856,4	4,9	633,4	24,7	520,9	34,5
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	1223,1	47,2	1102,2	187,5	746,6	114,0	583,2	21,9	482,9	4,1
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	936,8	35,7	918,4	83,2	632,7	48,3	452,6	92,1	375,3	47,0
<i>n</i> -C <sub>34</sub>	1669,5	136,3	905,5	260,6	708,6	125,1	444,8	56,7	658,7	261,4
<i>n</i> -C <sub>35</sub>	1040,7	55,0	1263,2	25,6	712,0	61,7	510,9	87,4	522,8	10,2
<i>n</i> -C <sub>36</sub>	836,7	129,5	754,1	52,5	510,7	46,8	371,6	153,5	833,6	188,3
<i>n</i> -C <sub>37</sub>	276,6	28,2	425,7	58,9	441,2	57,9	310,2	72,6	233,6	0,8
<i>n</i> -C <sub>38</sub>	340,2	59,5	312,2	77,4	351,8	187,4	378,9	114,6	172,2	21,2
<i>n</i> -C <sub>39</sub>	213,7	34,0	170,2	38,4	495,8	40,0	480,0	32,0	225,2	33,2
<i>n</i> -C <sub>40</sub>	320,8	44,0	267,5	50,6	287,9	33,0	372,7	40,0	313,2	42,0
Total	21517,8	3991,1	18164,2	5294,5	15899,0	4401,4	13601,5	2247,0	13319,7	478,9

Continuação (alcanos em sedimento),

Composto	Alcanos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) - TRATAMENTO									
	T=0	DP	T=5 dias	DP	T=25 dias	DP	T=85 dias	DP	T=145 dias	DP
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	83,8	12,7	99,4	14,5	121,8	0,6	69,1	16,0	50,9	4,4
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	67,8	14,4	86,3	12,6	102,3	5,8	70,9	26,4	47,9	3,8
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	107,5	2,7	109,2	17,7	327,0	40,7	133,6	9,3	147,8	12,1
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	209,3	23,9	326,3	21,4	482,8	150,4	485,7	163,1	379,2	35,6
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	151,9	7,0	153,6	19,1	199,1	14,6	116,9	28,6	122,2	7,6
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	891,6	29,1	849,1	36,0	902,9	68,1	733,8	206,2	488,1	41,3
Pristano	92,1	14,1	101,3	23,0	43,2	4,5	52,5	46,2	58,2	11,2
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	249,7	45,9	289,1	33,0	279,3	2,9	238,6	60,6	216,8	34,4
Fitano	275,7	50,3	310,0	22,6	328,8	14,5	309,4	45,6	258,4	22,9
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	461,4	12,2	641,8	39,4	470,4	26,3	580,9	60,0	357,2	73,9
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	652,2	181,4	399,9	5,1	269,8	13,3	247,1	43,6	199,8	7,8
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	601,2	78,5	654,7	29,0	484,0	53,2	499,0	33,0	301,6	38,9
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	208,4	33,7	312,5	44,0	522,9	182,5	388,7	71,5	304,5	0,7
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	1043,9	6,9	566,8	10,2	483,7	0,8	413,7	65,4	584,1	37,8
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	689,8	69,6	778,2	53,4	510,0	68,0	573,7	23,0	507,7	49,5
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	609,2	45,6	688,6	0,4	563,1	19,2	591,3	93,4	551,5	80,0
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	1617,5	120,0	713,0	63,3	611,7	30,4	631,7	40,0	491,9	43,3
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	1038,8	68,1	1475,2	64,5	1156,4	70,0	1105,1	32,0	657,1	56,3
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	1066,1	4,4	1050,6	12,8	658,3	90,8	833,8	22,0	695,3	11,4
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	878,8	20,5	1734,4	54,5	1031,5	116,7	1169,8	12,0	1099,0	54,3
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	1009,9	5,4	1109,5	6,2	775,7	32,5	830,2	45,0	532,9	23,8
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	1367,0	121,6	1336,2	76,8	994,4	30,7	873,8	23,0	817,5	59,6
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	1196,5	119,6	1009,9	0,7	912,2	34,5	887,1	54,0	635,8	20,3
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	904,4	10,4	966,3	48,9	690,3	7,3	738,4	5,0	534,6	29,0
<i>n</i> -C <sub>34</sub>	1437,8	56,0	470,3	19,2	993,2	40,3	660,4	12,0	1200,4	120,0
<i>n</i> -C <sub>35</sub>	1326,9	62,6	1258,5	64,9	754,8	100,6	981,4	23,0	684,4	10,1
<i>n</i> -C <sub>36</sub>	1131,5	45,3	1192,2	56,2	484,6	98,5	696,1	32,0	671,3	49,4
<i>n</i> -C <sub>37</sub>	335,2	49,7	493,5	20,2	328,4	63,0	460,1	33,0	210,2	30,8
<i>n</i> -C <sub>38</sub>	201,2	26,2	291,2	16,9	275,2	93,4	324,9	22,0	177,7	29,6
<i>n</i> -C <sub>39</sub>	179,3	34,9	206,1	9,2	341,3	18,7	285,1	54,0	210,0	36,7
<i>n</i> -C <sub>40</sub>	146,9	23,0	147,8	30,0	398,0	22,0	372,7	22,0	100,6	34,0
Total	20233,5	2963,9	19821,4	999,5	16231,8	343,2	16106,9	2505,2	13294,3	2415,3

## APÊNDICE XIX

TABELA XIX.1 – Concentração de Al, Cu, Ni e Zn determinados nas amostras de coluna de água utilizadas nos ensaios em microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	Al (mg L <sup>-1</sup> )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<0,1	-	<0,1	-
5	<0,1	-	<0,1	-
25	<0,1	-	<0,1	-
85	<0,1	-	0,2	0,02
145	<0,1	-	<0,1	-

Dias	Cu (mg L <sup>-1</sup> )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<0,004	-	<0,004	-
5	<0,004	-	<0,004	-
25	<0,004	-	0,007	0,001
85	<0,004	-	<0,004	-
145	<0,004	-	<0,004	-

Dias	Ni (mg L <sup>-1</sup> )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<0,005	-	<0,005	-
5	<0,005	-	<0,005	-
25	<0,005	-	0,007	0,001
85	<0,005	-	<0,005	-
145	<0,005	-	<0,005	-

Dias	Zn (mg L <sup>-1</sup> )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	0,02	-	0,02	-
5	0,02	-	0,02	-
25	0,02	-	0,02	-
85	0,02	-	0,02	-
145	0,022	0,002	0,024	0,002

## APÊNDICE XX

TABELA XX.1 - Concentração dos elementos Cu, Ni e Pb (mg kg<sup>-1</sup>) que apresentaram valores acima do VGQS, determinados nas amostras sedimento utilizadas nos ensaios em microcosmos-controle e tratamento dos ensaios com adição de nitrato de cálcio.

Dias	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<b>126,4</b>	5,0	<b>124,3</b>	2,7
5	<b>128,2</b>	2,3	<b>119,5</b>	1,5
25	<b>124,6</b>	0,6	<b>121,2</b>	1,6
85	<b>120,6</b>	1,8	<b>122,1</b>	1,6
145	<b>133,8</b>	1,8	<b>133,6</b>	4,0

Em laranja: valores acima de TEL<sup>(1)</sup>

Dias	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<b>38,0</b>	6,0	<b>41,7</b>	3,4
5	<b>41,0</b>	2,2	<b>38,6</b>	0,4
25	<b>40,8</b>	2,5	<b>43,3</b>	2,1
85	33,1	3,3	<b>38,1</b>	3,0
145	<b>38,8</b>	2,6	<b>40,4</b>	1,4

Em laranja: valores acima de TEL<sup>(1)</sup>

Dias	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )			
	Controle	DP	Tratamento	DP
0	<b>29,8</b>	1,1	<b>30,9</b>	1,2
5	<b>30,0</b>	2,0	<b>28,1</b>	2,5
25	<b>27,2</b>	1,9	<b>32,7</b>	2,5
85	<b>30,8</b>	2,5	<b>31,6</b>	3,1
145	<b>34,5</b>	1,3	<b>36,3</b>	1,3

Em laranja: valores acima de TEL<sup>(1)</sup>

Em vermelho: valores acima de PEL<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> BURTON, G.A, Jr. "Sediment quality criteria in use around the world". *Limnology*, 3:65, 2002.

## APÊNDICE XXI

### Extração Seqüencial Seletiva de Metais nos sedimentos utilizados nos Ensaios em Microcosmos

O Procedimento utilizado neste estudo foi baseado no trabalho de GALVEZ-CLOUTIER (1995). Foram utilizados cerca de 2 g de sedimento seco dos microcosmos-controle e tratamento com nitrato de cálcio. A essas amostras foram adicionados soluções extratoras e, então, a suspensão era agitada em uma mesa agitadora. Após a extração a amostra era centrifugada (10 minutos a 3.600 rpm) e o sobrenadante analisado por espectroscopia de absorção atômica. Entre cada etapa de extração as amostras de sedimento eram lavadas com 20 mL de água deionizada. O procedimento seqüencial da extração dos metais ligados as diferentes frações dos sedimentos está descrito a seguir:

(1) Metais Trocáveis: extração de 2 g de sedimento seco à temperatura ambiente com 16 mL de  $\text{KNO}_3$  1M e agitação contínua por uma hora.

(2) Carbonatos: extração do resíduo da Etapa 1, à temperatura ambiente, com 16 mL de NaOAc 1 M e agitação contínua por cinco horas.

(3) Óxidos-hidróxidos: extração do resíduo da Etapa 2, com 40 mL de  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  em 25% de Hac, à temperatura de 96°C e agitação ocasional, durante seis horas.

(4) Matéria orgânica: extração do resíduo da Etapa 3 com: (i) 6 mL de  $\text{HNO}_3$  0,02 M e 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (pH 2), a 85°C por 2 horas com agitação ocasional; (ii) 6 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% (pH 2) a 85°C por 3 horas com agitação intermitente e (iii) 10 mL  $\text{NH}_2\text{OAc}$  3,2 M em  $\text{HNO}_3$  20% (v/v) e 8 mL de água deionizada à temperatura ambiente com agitação constante por 30 minutos.

(5) Fração residual: digestão do resíduo da Etapa 4 com: (i) 5 mL de água deionizada; (ii) 5 mL de  $\text{HNO}_3$ , para cada 1 g de amostra; (iii) 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% para cada 1 g da amostra; (iv) concentrar a amostra de 2-5 mL à

temperatura de 100-150°C e (v) adicionar 10 mL de água régia para cada 1 g de amostra, deixar em refluxo por uma hora.

As análises dos metais estudados (Fe, Zn e Cu) foram realizadas por a Espectrofotometria de Absorção Atômica com forno de Grafite , marca Varian modelo AA240FS. O limite de quantificação do Cu foi de 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, para o Zn de 0,1 mg kg<sup>-1</sup> e de 0,8 mg kg<sup>-1</sup> para o Fe.