

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

“TRANSFORMAÇÕES NA MATÉRIA ORGÂNICA NOS  
SEDIMENTOS E ÁGUAS EUTROFIZADOS DA REPRESA  
IBIRITÉ (IBIRITÉ-SARZEDO, MG) TRATADOS COM NITRATO  
DE CÁLCIO EM MICROCOSMOS”

Marina Colzato\*

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

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto**  
**Co-orientador: Dr. Ladislau Martin Neto**  
**\*bolsista CAPES**

**São Carlos - SP**  
**2010**

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

C727tm

Colzato, Marina.

Transformações na matéria orgânica nos sedimentos e águas eutrofizadas da Represa Ibirité (Ibirité-Sarzedo, MG) tratados com nitrato de cálcio em microcosmos / Marina Colzato. -- São Carlos : UFSCar, 2011.  
72 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

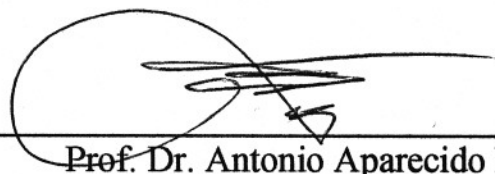
1. Química analítica. 2. Química ambiental. 3. Remediação. 4. Sedimentos. 5. Matéria orgânica. 6. Espectroscopia de ultravioleta. I. Título.

CDD: 543 (20<sup>a</sup>)

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

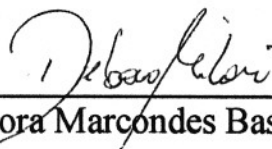
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata Marina Colzato, realizada em 19 de novembro de 2010:*



---

Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto



---

Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori



---

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini

## Agradecimentos

À minha família pelo essencial apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida. Aos meus amigos, que merecem todos os adjetivos que definem a amizade.

Ao Professor Dr. Antonio Aparecido Mozeto por todo aprendizado e pela oportunidade de participar deste projeto, cuja importância e beleza são ímpares.

Aos colegas do laboratório, que tornaram tão agradável esse período. Em especial à Thaís M. Yamada, pela amizade e incontáveis contribuições.

À Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, ao Dr. Ladislau Martin Neto e ao Dr. Marcelo Luiz Simões da Embrapa Instrumentação Agropecuária pelo apoio na execução de parte deste trabalho.

Ao Departamento de Química da UFSCar pela oportunidade de concluir esta etapa de formação acadêmica.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Alviclér Magalhães, da Unicamp, pelas análises de RMN-<sup>13</sup>C

À Petrobrás, pelo financiamento do projeto.

Aos membros da banca examinadora: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori e ao Professor Pedro Sérgio Fadini.

À todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho.

## **Resumo**

### TRANSFORMAÇÕES NA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS E ÁGUAS EUTROFIZADOS DA REPRESA IBIRITÉ (IBIRITÉ-SARZEDO, MG) TRATADOS COM NITRATO DE CÁLCIO EM MICROCOSMOS

Diante da crescente preocupação com o meio ambiente e o bem estar das futuras gerações, destacam-se cada vez mais a busca pela recuperação das áreas degradadas e o restabelecimento do equilíbrio nas relações entre os meios natural e antrópico. A Represa Ibirité (Ibirité-Sarzedo, MG) é um exemplo de corpo de água impactado pela urbanização desorganizada e crescimento industrial da região metropolitana de Belo Horizonte, MG. A represa, construída pela REGAP-Petrobrás na década de 60 para suprimento de água em seus processos industriais, encontra-se eutrofizada devido ao contínuo aporte de esgotos urbanos não tratados (carga externa) e à conseqüente carga interna de nutrientes, principalmente o fósforo, o principal responsável pelo processo de eutrofização. Dentre as tecnologias existentes para o tratamento de sedimentos eutrofizados, visando a imobilização do P, figura a adição de nitrato como um receptor de elétrons para o estímulo do processo natural de desnitrificação. Nesta estimulação, as diferentes formas geoquímicas de ferro reduzido são oxidadas a óxi-hidróxido de ferro (III) que adsorve o fósforo presente nas águas intersticiais, promovendo também, a oxidação dos sulfetos metálicos e a matéria orgânica presentes nos sedimentos. Neste trabalho o tratamento dos sedimentos e águas eutrofizadas da Represa Ibirité foi avaliado em escala de bancada, utilizando microcosmos, onde se estudou a transformação da matéria orgânica presente nas águas de coluna, nos sedimentos e suas águas intersticiais. Os resultados indicam que houve, nos microcosmos-tratamento, um aumento do potencial redox do meio, um quase total abatimento do SVA dos sedimentos e uma redução do fósforo disponível nas águas em um nível bastante expressivo. As espectroscopias na região do UV-vis indicaram alterações nos perfis espectrais entre os microcosmos-controle e tratamento, sem, no entanto, identificar uma tendência uniforme ao longo dos períodos do experimento. A análise elementar foi concordante com os resultados de SVA e de espécies nitrogenadas nas águas intersticiais, pois mostram uma redução do teor de enxofre e de nitrogênio.

**Palavras-chave:** remediação, matéria orgânica, sedimentos, espectroscopia UV-vis.

## **Abstract**

### TRANSFORMATIONS OF ORGANIC MATTER FROM EUTHOPHIZED SEDIMENT AND WATER FROM IBIRITÉ RESERVOIR (IBIRITÉ-SARZEDO, MG) TREATED WITH CALCIUM NITRATE IN MICROCOSMS

Due to the growing concern with the environment and the welfare of future generations the search for the restoration of degraded areas and the re-establishment of equilibrium between the anthropogenic and natural environments are nowadays highlighted. The Ibirité Reservoir (Ibirité-Sarzedo, MG) is an example of water body impacted by the disorganized urbanization and strong industrial development in the metropolitan Belo Horizonte, MG, SE Brazil. The reservoir, built by the REGAP-Petrobras in the sixties to supply water to its industrial processes, is a eutrophic water body due to the continuous contribution of urban sewage (external loading) and the consequent internal loading of nutrients (mainly of phosphorus), the primary element responsible for the eutrophication process. Among the existing technologies for the treatment of eutrophic sediment focusing on the P immobilization is the artificial supply of nitrate as an electron acceptor to the stimulation of the natural denitrification process. In this stimulation process, the different geochemical forms of reduced iron are oxidized to iron (III) oxi-hydroxides that adsorbs the phosphorus present in the sediment pore water. In addition to that, the metallic sulfides and the organic matter are oxidized as well. This work aimed at the development of laboratory experiments in a bench scale (microcosms) in which sediments and water of the Ibirité reservoir were treated with nitrate addition in order to evaluate the organic matter transformations from caused this treatment. The results indicate that there was, in the treatment microcosms, an increase in the redox potential, an almost complete abatement of the acid volatile sulfide (AVS) of the sediments, and a significant reduction of available phosphorus in the water. The UV-vis spectroscopy indicated differences in the spectral profiles between the control and treatment microcosms, but uniform trends along the experiment were not identified. The elemental analysis showed agreement with the results of AVS and nitrogen species in sediment pore water data, with the reduction of sulphur and nitrogen contents.

**Keywords:** remediation, organic matter, sediments, UV-vis spectroscopy.

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Localização da Represa Ibirité.....	1
<b>1.2. Deterioração dos Corpos d'Água</b> .....	<b>3</b>
1.2.1. Eutrofização .....	5
<b>1.3. Remediação dos Corpos de Água</b> .....	<b>7</b>
1.3.1. Principais técnicas para remediação dos sedimentos .....	9
1.3.1.1. Dragagem.....	9
1.3.1.2. Tratamento do sedimento "in situ" .....	9
1.3.1.3. Controle da Fonte.....	10
1.3.1.4. Capeamento .....	10
1.3.1.5. Tratamento químico ou biológico .....	11
1.3.2. Remediação de ambientes eutrofizados.....	11
1.3.3. Remediação de sedimentos com nitrato de cálcio.....	18
<b>1.4. Matéria Orgânica em Ambientes Aquáticos</b> .....	<b>19</b>
1.4.1. Fração Húmica da Matéria Orgânica .....	20
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
3.1. Coleta de Água e Sedimento na Represa Ibirité .....	23
3.2. Ensaio em Microcosmos .....	25
3.3. Medida dos Parâmetros Físico-Químicos.....	26
3.4. Análises Químicas das Amostras .....	27
3.4.1. Fósforo Biodisponível.....	27
3.4.2. Sulfato e Fe (II).....	27
3.4.3. Nitrito, Nitrato e Nitrogênio Amoniacal .....	28
3.4.4. Carbono Orgânico Dissolvido .....	28
3.4.5. Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação .....	29
<b>3.5. Caracterização da Matéria Orgânica</b> .....	<b>29</b>
3.5.1. Espectroscopia de Absorção no UV-Visível.....	30
3.5.2. Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	31
3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C (RMN – <sup>13</sup> C) .....	32
3.5.4. Matéria Orgânica Total e Lábil dos Sedimentos .....	32

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1. Parâmetros Físico-Químicos.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2. Análises Químicas .....</b>	<b>37</b>
<b>4.3. Caracterização da Matéria Orgânica .....</b>	<b>43</b>
4.3.1. Absorção na Região do UV-Visível.....	43
4.3.2. Fluorescência Molecular .....	46
4.3.3. Teor de Matéria Orgânica dos sedimentos .....	51
4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C .....	53
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>58</b>



## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Mapa da Sub-bacia do Ribeirão Sarzedo (CBH-Paraopeba, 2010) .....	2
FIGURA 1.2 – Imagem de satélite em que pode ser observada a densa urbanização nos arredores da Represa Ibirité. ....	5
FIGURA 1.3 – Macrófitas aquáticas em uma das margens da Represa Ibirité. ....	6
FIGURA 1.4 – Diagramas resumidos dos processos de oxi-redução preferenciais em três situações: (A) sistema oligotrófico; (B) sistema eutrófico e (C) sistema eutrófico com adição de nitrato. As setas mais espessas indicam os processos preferenciais.....	17
FIGURA 3.1 – Ponto de coleta da água e do sedimento, P2, próximo a barragem.....	23
FIGURA 3.2 – (a) Bomba movida à bateria automotiva e (b) draga usados na coleta de água e sedimento, respectivamente. ....	24
FIGURA 3.3 – Sonda com disco de Secchi (a) e turbidímetro (b) usados para determinar os parâmetros físico-químicos na coleta.....	24
FIGURA 3.4 – Montagem dos microcosmos: (a) sedimento, (b) aplicação da solução de nitrato no sedimento e (c) água de interface sedimento-água.....	25
FIGURA 3.5 – Microcosmos: (a) microcosmos prontos tampados com rosca plástica e (b) microcosmos montados cobertos com papel alumínio para evitar o contato com a luz.....	26
FIGURA 4.1 – Parâmetros físico-químicos da água de coluna, intersticiais dos sedimentos de microcosmos-controle (preto) e tratamento (cinza). ....	35
FIGURA 4.2 – Aspecto visual dos microcosmos. Tempo zero dos microcosmos (a) controle e (b) tratamento. Após 145 dias, microcosmos (c) controle e (d) tratamento. ....	36
FIGURA 4.3 - Carbono orgânico dissolvido em amostras de água de coluna (esquerda) e intersticiais dos sedimentos (direita) em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza).....	37
FIGURA 4.4 - Nutrientes em amostras de água de coluna em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza). ....	38
FIGURA 4.5 - Nutrientes em amostras de águas intersticiais dos sedimentos em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza).....	39
FIGURA 4.6 – Sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) dos sedimento em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza).....	40
FIGURA 4.7 – Espectro de absorção na região do UV-vis de soluções de nitrato com diferentes concentrações. ....	43
FIGURA 4.8 – Espectro de absorção na região do UV-Visível e destaque da região de absorção de substâncias húmicas de amostras de água de coluna (a e c) e intersticiais dos sedimentos (b e d). As identificações correspondem à: tempo 0 – controle (A1); tempo 0 – tratamento (A4); 145 dias – controle (E1) e 145 dias – tratamento (E4). ....	44
FIGURA 4.9 – Razão $A_{600}/A_{370}$ usada como indicativo de humificação. ....	45

FIGURA 4.10 – Espectros de excitação com $\lambda_{em.} = 520$ nm de amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos. ....	47
FIGURA 4.11 – Espectros de soluções de nitrato com diferentes concentrações. ....	47
FIGURA 4.12 – Espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 240$ nm de amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos. ....	49
FIGURA 4.13 – Espectros com $\lambda_{exc} = 300$ nm de água de coluna e intersticiais. ....	49
FIGURA 4.14 – Espectros com $\lambda_{exc} = 330$ nm de água de coluna e intersticiais. ....	50
FIGURA 4.15 – Diferenças entre os espectros de amostras de microcosmos controle e tratamento. .	51
FIGURA 4.16 – Teores de MO e MO lábil nos sedimentos obtidos por perda de massa na calcinação. ....	52
FIGURA 4.17 - Teores totais nos .....	53
FIGURA 4.18 – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de amostra de sedimento seco no início (microcosmo-controle) e ao final do experimento (microcosmo-tratamento).....	54

## Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Intervalos de potenciais de oxirredução em que ocorrem as reações. A espécie oxidada de cada par redox atua na oxidação da matéria orgânica como receptora de elétrons e passa, dessa forma, ao estado reduzido. Todas as reações são microbiologicamente mediadas (VACCARI et al., 2006). .....	13
TABELA 1.2 – Reações e respectivas variações de energias livre de Gibbs para os diferentes receptores de elétrons (FROELICH et al., 1979). .....	14
TABELA 3.1 – Modos e parâmetros usados para obtenção de espectros de fluorescência das amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos.....	31

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
MO	Matéria Orgânica
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MOL	Matéria Orgânica Lábil
OD	Oxigênio Dissolvido
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RMBH	Região Metropolitana de Belo Horizonte
RMN – <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C
SH	Substâncias Húmicas
SHA	Substâncias Húmicas Aquáticas
SVA	Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação
UV-vis	Região espectral do ultra-violeta ao visível
$\lambda$	Comprimento de Onda (nm)

# 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho é uma contribuição do subprojeto do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – Núcleo de Estudos, Diagnósticos e Intervenções Ambientais (LBGqA – NEDIA), Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos ao Projeto Ibirité, que é um projeto de pesquisa financiado pela REGAP-Petrobrás e conta com a participação de grupos de pesquisa da Universidade Federais de São Carlos (UFSCar), da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Os estudos do Projeto Ibirité foram divididos em duas fases. Na fase I foi realizado um amplo diagnóstico ambiental da qualidade da Represa Ibirité, por meio de estudos limnológicos, biológicos, ecotoxicológicos e biogeoquímicos, realizados principalmente no período entre 2002 a 2005 (MOZETO, 2003; MOZETO, 2004; MOZETO, 2008; BARBOSA, 2003). Estes estudos mostraram o significativo estado de degradação e eutrofização deste corpo de água. Foram encontradas altas concentrações de nutrientes nos sedimentos da represa, além da carga externa aportada via Ribeirão Ibirité. Nesta fase, foi identificada também uma alta carga interna de nutrientes, quantificada através da estimativa do fluxo de amônio e ortofosfato dos sedimentos para a água de coluna da represa.

O *LBGqA-NEDIA* do *DQ/UFSCar* participa na fase II do Projeto Ibirité com o sub-projeto intitulado “Avaliação da qualidade e remediação de sedimentos da Represa Ibirité e seus tributários (REGAP-Petrobrás)”, no qual as tecnologias de adição de nitrato (objeto de estudo dessa dissertação) e adição de *Phoslock*<sup>TM</sup> (argila bentonita modificada pela adição de lantânio), foram testadas em escala de bancada (microcosmos) e piloto (mesocosmos). Assim, o presente trabalho refere-se a uma contribuição a este subprojeto, com foco nas transformações na matéria orgânica da água e do sedimento resultantes do tratamento experimentado em escala de bancada com adição de nitrato de cálcio.

## 1.1. Localização da Represa Ibirité

A Represa Ibirité situa-se na região metropolitana de Belo Horizonte, entre os municípios de Ibirité e Sarzedo, Estado de Minas Gerais (19° 07' 00" – 20°

02' 30" S; 44° 07'30" – 44° 05' 00" W). A represa pertence à sub-bacia do Ribeirão Sarzedo, parte da bacia hidrográfica do Rio Paraopeba, que é um afluente do Rio São Francisco (FIGURA 1.1). A área de inundação atual da represa é de aproximadamente 2,8 km<sup>2</sup>, com uma profundidade média de 16 m.

A represa foi construída pela Petrobrás no ano de 1968 visando à captação de água para processos industriais da Refinaria Gabriel Passos (REGAP) que é atualmente responsável pelo refino de 24.000 m<sup>3</sup> de óleo por dia (PETROBRÁS, 2010).

Os principais formadores da Represa Ibirité são o Ribeirão Ibirité, onde são lançados *in natura* esgotos sanitários da cidade de Ibirité e adjacências, com uma população de aproximadamente 135.000 habitantes e o Córrego Pintado, que recebe os efluentes tratados da refinaria e também esgotos e efluentes à montante da REGAP, onde há um expressivo distrito industrial e de serviços de Ibirité (parte da RMBH), em que estão localizados, dentre outras empresas, distribuidoras de derivados de petróleo.

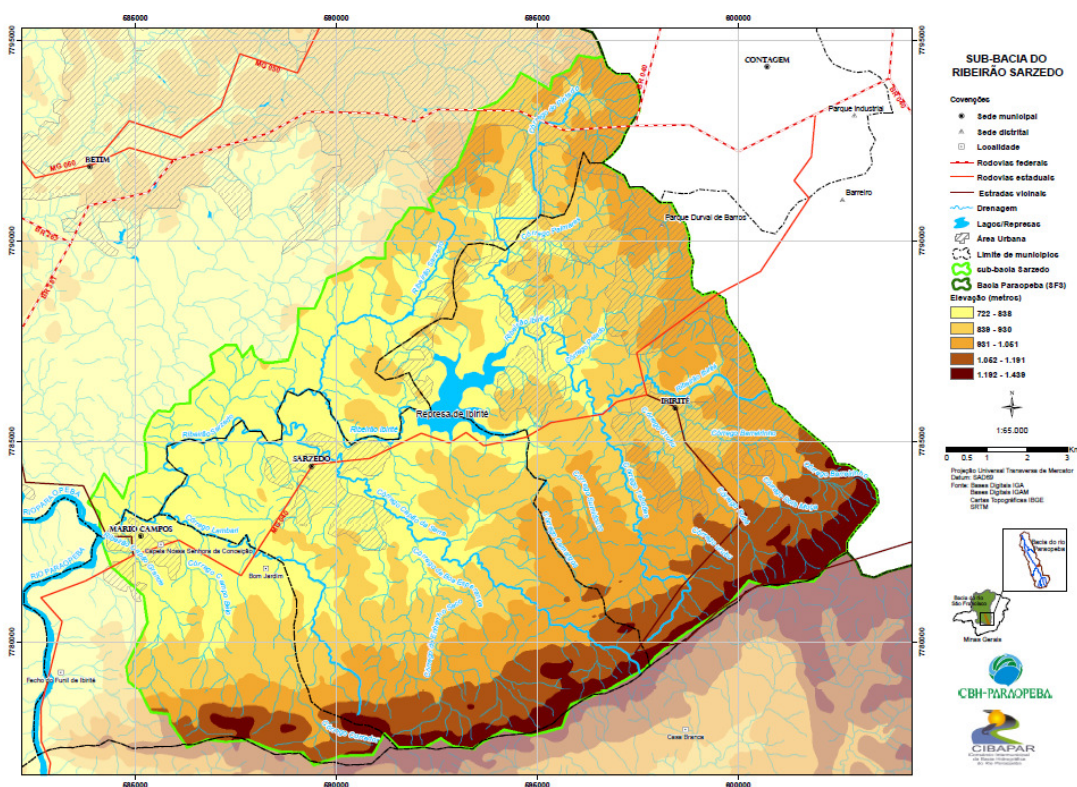


FIGURA 1.1 – Mapa da Sub-bacia do Ribeirão Sarzedo (CBH-Paraopeba, 2010)

## 1.2. Deterioração dos Corpos d'Água

Num momento em que o mundo discute soluções para atenuar os impactos negativos das ações antrópicas sobre os recursos naturais, a água ganha especial atenção devido ao uso negligente e irresponsável deste recurso vital em regiões onde a abundância ainda prevalece.

A relação próxima do homem com os corpos de água pode ser confirmada pelo desenvolvimento das sociedades ao longo da história. A sociedade aproxima-se de lagos, rios e regiões costeiras por diversas razões. A água limpa é essencial para ingestão, uso doméstico, irrigação, processos industriais, transporte, recreação, pesca, caça e manutenção da biodiversidade. Ao redor de todo o mundo, as cidades foram se estabelecendo e crescendo próximas a grandes cursos de água.

Há inúmeras atividades intrínsecas da sociedade atual que empregam água, de maneiras muito variadas, sendo que após o uso, a água é, geralmente, descartada para o corpo receptor mais próximo, muitas vezes sem que passe por qualquer tipo de tratamento. A grande oferta de água em algumas regiões fez com que a água fosse, dessa forma, empregada para carregar e diluir praticamente todos os resíduos gerados pelo homem e, acompanhando o crescimento da urbanização e da industrialização, a carga de poluentes para os corpos de água tem aumentado nas últimas décadas (CARPENTER et al., 1998).

Para empregar corretamente o termo poluição, é conveniente que seja usada a definição de uma agência ambiental brasileira. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, define poluição como *“um conjunto de fatores limitantes de interesse especial para o Homem, constituído de substâncias nocivas (poluentes) que, uma vez introduzidas no ambiente, podem ser efetiva ou potencialmente prejudiciais ao Homem ou ao uso que ele faz de seu habitat”* (CETESB, 2010).

O aporte de poluentes para águas superficiais e subterrâneas é classificado como pontual ou difuso. Fontes pontuais compreendem, por exemplo, a descarga de efluentes industriais, domésticos e de estações de tratamento de esgoto. De forma geral, são de fácil identificação, monitoramento e regulamentação, além de possibilitar a identificação e responsabilização do agente poluidor, caso haja necessidade.

Por outro lado, as fontes difusas apresentam características bastante diferenciadas. Elas se espalham por inúmeros locais e são particularmente difíceis de serem determinadas, em função das características intermitentes de suas descargas e também da abrangência de extensas áreas. Fontes difusas incluem o escoamento superficial urbano e de áreas agrícolas, percolação no solo e deposição atmosférica (seca e úmida), entre outras. Entradas por fontes não pontuais também podem ser contínuas, mas geralmente são intermitentes e relacionadas com alguma atividade agrícola sazonal ou eventos irregulares, tal como precipitação intensa (CARPENTER et al., 1998).

Os impactos do aporte de poluentes tanto por fontes pontuais como difusas, apesar de variar em intensidade, são imediatos e alteram as características químicas, físicas e biológicas do corpo de água receptor. Por exemplo, pode ocorrer um aumento muito grande na carga orgânica, levando ao aumento da DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e, conseqüentemente, uma redução da concentração de oxigênio dissolvido, como resultado do metabolismo de microrganismos aeróbios.

Parte dos poluentes presentes no efluente lançado ao corpo de água se dilui, sedimenta, sofre estabilização química ou bioquímica. Esse fenômeno é conhecido como autodepuração. Comumente, utiliza-se apenas o parâmetro oxigênio dissolvido para avaliar este processo, ou seja, quando a concentração de oxigênio retorna ao valor originalmente existente antes do lançamento, assume-se que houve uma autodepuração. No entanto, o oxigênio dissolvido é apenas um indicador, pois não são levadas em consideração outras variáveis ambientais, como por exemplo, a presença de sais e de metais, alteração da diversidade e população biológica etc.

Dessa forma, assim como variam os volumes e as espécies químicas que podem atingir um corpo de água, também variam os impactos decorrentes, que podem diferir em extensão e intensidade no espaço e no tempo e em toxicidade à biota direta ou indiretamente dependente daquele ambiente.

A Represa Ibirité (Ibirité-Sarzedo, MG) é um exemplo de corpo de água que tem sido impactado de forma muito negativa pelos usos e ocupação do solo em seus arredores, onde, como pode ser observado na imagem de satélite da FIGURA 1.2, o povoamento e a industrialização são intensos. A falta de planejamento urbano fez que com os recursos daquela região, tais como a água, o solo e as áreas verdes



fossem usados de forma não sustentável. A Represa Ibirité tem recebido esgotos sanitários urbanos em uma quantidade tão grande que fez com que atingisse um estágio de degradação severo, onde se observa a necessidade de uma intervenção. Este aporte de esgotos sanitários desencadeou na Represa um acelerado processo de eutrofização. As principais características deste estado trófico serão apresentadas a seguir, na seção 1.2.1.

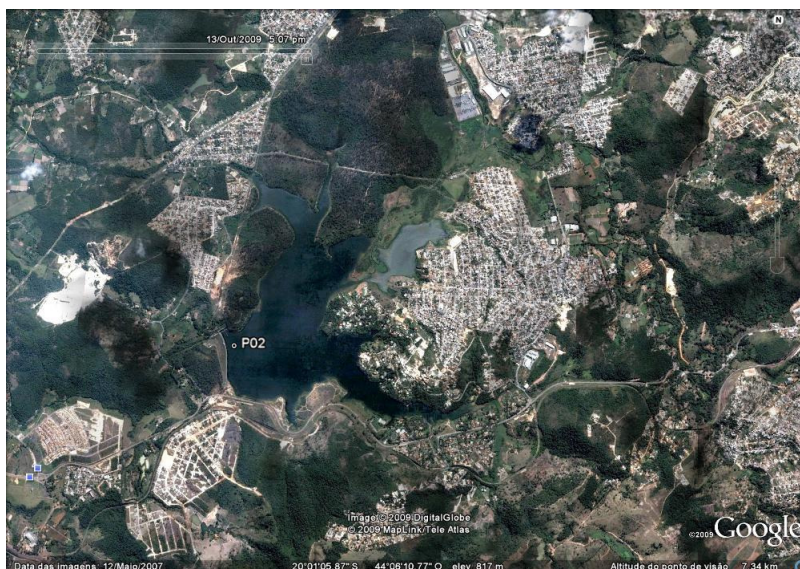


FIGURA 1.2 – Imagem de satélite em que pode ser observada a densa urbanização nos arredores da Represa Ibirité.

### 1.2.1. Eutrofização

A eutrofização é uma forma de poluição de águas superficiais, especialmente lagos e reservatórios sendo o resultado do enriquecimento de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio.

Existem dois tipos de eutrofização: natural e artificial. A principal diferença é a escala de tempo em que ocorrem. Na eutrofização natural, sedimento e materiais dissolvidos são constantemente carregados para lagos e reservatórios, em uma taxa muito lenta que pode durar milhares de anos. Já a descarga de esgoto não tratado e de resíduos agrícolas e industriais fazem com que este processo seja acelerado, levando à eutrofização artificial em alguns anos.

Alguns dos efeitos da eutrofização são o florescimento de cianobactérias e o desenvolvimento acelerado de macrófitas aquáticas. Estes efeitos foram descritos na Represa Ibirité por BARBOSA et al. (2003) (FIGURA 1.3). O

aumento excessivo na população das algas e macrófitas aquáticas e sua posterior degradação geram uma demanda de oxigênio grande, que pode ser maior do que o sistema pode naturalmente prover.



FIGURA 1.3 – Macrófitas aquáticas em uma das margens da Represa Ibirité.

O enriquecimento de nutrientes induz ao processo de eutrofização, pois leva ao aumento de biomassa do ambiente. Este aumento de biomassa, ou seja, a transformação pelos microrganismos de carbono, nitrogênio e fósforo em matéria orgânica ocorre em uma proporção média de C:N:P = 110:15:1. O carbono nunca é a espécie limitante na água, uma vez que sua presença é suprida pelo CO<sub>2</sub> atmosférico. Algas verde-azuladas podem suprir as necessidades em termos do nitrogênio, pois são capazes de fixar o nitrogênio atmosférico. Assim, o fósforo é usualmente o elemento limitante, embora seja necessário na menor quantidade (MANAHAM, 1984).

Ainda em 1974, SCHINDLER realizou um experimento *in situ* para confirmar a importância do fósforo na determinação do estado trófico do ambiente. O experimento foi realizado em Ontário, Canadá, onde um pequeno lago foi dividido com uma divisória de plástico em duas partes. Em ambas foram adicionadas quantidades iguais de nitrato e sacarose e em apenas uma das partes foi adicionado fósforo. A parte do lago que recebeu a adição de fósforo rapidamente se eutrofizou, enquanto que a parte que recebeu apenas nitrogênio e carbono permaneceu com o mesmo estado trófico anterior ao experimento (SCHINDLER, 1974).

A eutrofização pode ser reversível através da diminuição das taxas de entrada de nutrientes para os sistemas aquáticos, mas a taxa de autodepuração, apesar de ser variável entre os corpos de água, freqüentemente é muito lenta,

caracterizando o estado eutrófico como persistente (CARPENTER et al., 1998). No Brasil, além da Represa Ibitaré, abordada neste trabalho, a lagoa Pampulha (Belo Horizonte, MG) também é exemplo de corpo aquático eutrofizado (PINTO-COELHO, 1998).

Os prejuízos ao uso da água para consumo humano, para indústria, agricultura e recreação decorrem em diferentes magnitudes, em função do estágio da eutrofização presente naquele ambiente. Quando se reconhece que naquele corpo de água eutrofizado a autodepuração pode ser extremamente lenta e os prejuízos devido à baixa qualidade da água são notados, busca-se uma forma de intervir naquele ambiente de forma a recuperá-lo. Avaliam-se então, as alternativas para remediação do ambiente.

### **1.3. Remediação dos Corpos de Água**

Nos estudos realizados durante a primeira fase do Projeto Ibitaré, foi constatado que o compartimento que apresenta maior necessidade de intervenção é o sedimento, pois é onde há um grande acúmulo de nutrientes, principalmente o fósforo, que apresenta a já mencionada responsabilidade pela eutrofização (MOZETO, 2004).

Os sedimentos são formados por camadas de matéria finamente dividida que cobrem o fundo dos corpos de água. Constituem-se tipicamente de uma mistura de minerais de diferentes tamanhos granulares, incluindo argila, silte e areia misturados com matéria orgânica. Podem ter sua composição variando de matéria puramente mineral a predominantemente matéria orgânica. Sedimentos armazenam uma variedade de componentes biológicos, químicos e poluentes nos corpos de água.

Particularmente, o compartimento mais sensível em sistemas aquáticos eutrofizados é a interface sedimento-água. Esta interface controla a troca de compostos entre os sedimentos e a camada superior a este, a coluna de água. A ciclagem de nutrientes e a eutrofização estão relacionados por meio do aumento da produção, fixação e decomposição de matéria orgânica recém entrada no ambiente. O aumento da mineralização promovido por esta entrada de matéria orgânica (MO) resulta na depleção do oxigênio na interface sedimento-água, o que tem um impacto pronunciado em vários processos. Primeiramente, a depleção de oxigênio marca o começo de reações de mineralização anaeróbicas. Em seguida, a oxidação direta de

substâncias reduzidas formadas nos processos anaeróbios não é mais possível e, finalmente, a ausência de oxigênio livre dizima a fauna do fundo, o que reduz a mistura de material particulado e o transporte por advecção de substâncias a partir do sedimento e para ele (LEHTORANTA, 2009).

A alta concentração de nutrientes encontrados na Represa Ibirité justifica-se pelo fato de que grande parte dos poluentes lançados associa-se preferencialmente às partículas finas dos sedimentos suspensos que são posteriormente depositados no fundo dos ambientes aquáticos, acumulando-se. Um mecanismo de troca importante quando se estuda os sedimentos é a ressuspensão. Este comportamento faz com que o sedimento funcione tanto como sumidouro quanto como fonte de espécies químicas, tais como os poluentes e os nutrientes. Assim, é necessário que esse processo seja considerado ao se planejar uma forma de tratamento dos ambientes aquáticos contaminados (MANAHAN, 1984).

Apresentada a importância dos sedimentos e a intensa contaminação deste compartimento na Represa Ibirité, é proposta a remediação destes, o que consiste em restabelecer as condições naturais, retomando a vida vegetal e animal, permitindo que o uso ou desfrute daquele recurso natural proceda de forma equilibrada, sem danos ao homem ou sociedade nem ao próprio ambiente.

Quando se procura recuperar o sedimento contaminado de um ambiente aquático, são muitas as tecnologias para tal. O método de tratamento é escolhido após uma estimativa preliminar da magnitude e extensão da contaminação do sedimento e dos riscos associados à saúde humana e ao ambiente e do uso pretendido da área.

Para a elaboração do plano de remediação consideram-se informações acerca das características geológicas e hidrogeológicas, geoquímicas e hidroquímicas da área de interesse, bem como a identificação dos poluentes presentes. É necessário saber sobre o poluente a sua origem, tipo, propriedades físicas, químicas e biológicas (massa molecular, toxicidade, solubilidade em água, pressão vapor etc.) e processos de transporte e imobilização ambiental (degradabilidade, persistência, bioacumulação, mobilidade) (USEPA, 2006). A seguir serão apresentados, de forma geral, alguns dos principais tipos de remediação de sedimentos contaminados. Em seguida, serão apresentados os tratamentos de interesse para serem usados em ambientes eutrofizados.

### **1.3.1. Principais técnicas para remediação dos sedimentos**

De forma geral, as tecnologias de remediação podem ser divididas em *ex situ* ou *in situ*. A remediação *ex situ* envolve dragagem do sedimento contaminado e em seguida, tratamento sob condições altamente controladas. Já a remediação *in situ* envolve processos tais como capeamento e biorremediação.

#### **1.3.1.1. Dragagem**

A dragagem e redistribuição é uma das práticas mais tradicionais. Apesar de possibilitar a eliminação dos principais focos de contaminação, esta prática deve ser realizada com cautela, pois pode propiciar a intensificação de algumas vias de exposição ao risco, como a inalação de vapores e materiais particulados contaminados e a transferência de passivo de um compartimento ambiental a outro, durante os procedimentos de escavação, armazenamento, transporte e redistribuição dos sedimentos contaminados.

A maioria das dragagens é feita para manter a navegação. Para a restauração de sítios contaminados através da dragagem, dependendo da quantidade de material removido, esta pode se tornar a alternativa mais onerosa dentre as técnicas de remediação, pois além dos custos relacionados com a remoção propriamente, devem ser considerados os custos de transporte, tratamento e disposição final do sedimento removido (MURPHY et al., 1999; RULKENS, 2005).

#### **1.3.1.2. Tratamento do sedimento “in situ”**

Para minimizar os riscos potenciais da ressuspensão e maximizar os efeitos positivos, os sedimentos podem ser tratados diretamente. O tratamento *in situ* do sedimento pode propiciar: controle de odor, retenção de nutrientes, biodegradação de alguns contaminantes orgânicos e outras melhorias no habitat.

Dentre as vantagens desse tipo de tratamento em comparação com os tratamentos *ex situ* estão: a diminuição da ressuspensão e da volatilização, a não necessidade de redistribuição, a durabilidade do tratamento e o menor custo. As desvantagens são que algumas vezes o tratamento não é eficiente conforme o esperado, pela indisponibilidade dos contaminantes aos microrganismos, dificuldade de controle do processo e heterogeneidade do sedimento e da distribuição do contaminante (RULKENS, 2005).

### **1.3.1.3. Controle da Fonte**

Uma opção para tratar os sedimentos é controlar a fonte poluidora até a autodepuração, ou seja, a recuperação natural. Especialmente em sítios moderadamente contaminados, o controle da fonte pode ser o único tratamento necessário. Certamente, o controle da fonte é sempre imprescindível, antes de qualquer tipo de manejo, pois o tratamento de sedimentos é altamente oneroso e custoso, não devendo ser repetido por falta de uma intervenção no sentido de contenção das formas de aporte.

Uma limitação por optar por este tipo de remediação diz respeito a sítios muito contaminados, onde a recuperação natural pode levar décadas (MURPHY et al.1999). Além disso, pode ser difícil controlar todas as fontes de contaminantes do ambiente, uma vez que dentre elas pode haver fontes difusas, tais como material particulado transportado pelo vento bem como percolação e lixiviação de solos contaminados.

### **1.3.1.4. Capeamento**

Nesta alternativa de remediação, há uma diminuição manifestação da toxidez do contaminante de duas formas: pode-se isolar fisicamente o contaminante ou mudá-lo para uma forma química indisponível (FÖRSTNER et al., 2007).

No capeamento, há uma combinação da diminuição no volume de sedimento suscetível a ressuspensão com um menor contato do sedimento com a água de coluna aliados a uma alta capacidade de adsorção. Exemplos de materiais usados para o capeamento são: cal, areia e outros minerais (MURPHY et al., 1999, RULKENS, 2005).

Uma limitação para este tipo de tratamento diz respeito ao fato de que o material usado para constituir esta camada pode alterar as condições do ambiente, por exemplo, no caso da adição de cal, que ocasiona uma elevação do valor do pH. Isso pode ser uma vantagem, com relação à presença de metais que podem formar hidróxidos de baixa solubilidade em meio básico. Porém, alguns metais são solubilizados e se tornam mais biodisponíveis e, conseqüentemente, mais tóxicos nessa condição de pH (RULKENS, 2005).

É importante destacar que não há degradação do contaminante. Assim, se houver erosão, revolvimento do sedimento causado por navios ou tempestades, o contaminante pode retornar a sua forma química e a sua toxidez anterior.

### **1.3.1.5. Tratamento químico ou biológico**

Outra forma de tratar os sedimentos *in situ* é a adição de substâncias químicas ou microrganismos. Este tipo de tratamento é usado para controle de odor, inativação de nutrientes, biorremediação de alguns contaminantes orgânicos e outras melhorias no habitat (MURPHY et al., 1999).

As substâncias químicas podem incrementar a taxa de biodegradação e os microrganismos adicionados podem ser alóctones, capazes de degradar as moléculas que os microrganismos nativos não conseguem, ou autóctones, visando o incremento na população originalmente presente.

No tratamento químico, o contaminante funciona como fonte de carbono para os microrganismos, mas é necessário o fornecimento de nutrientes como nitrogênio e fósforo, ou um agente oxidante, que funcione como receptor de elétrons, por exemplo.

O tratamento biológico ocorre em locais onde, após a contagem, foi identificada uma insuficiência populacional de microrganismos para a biodegradação do contaminante em questão, mesmo após a tentativa de bioestimulação. Como alternativa, a aplicação de microrganismos alóctones poderá ser considerada, se os novos microrganismos forem capazes de degradar os compostos que não são degradados pelos organismos nativos.

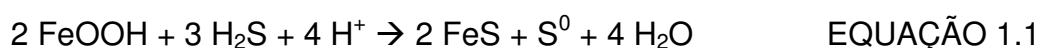
O fator crítico para definir se a biorremediação estimulada por tratamento químico ou biológico é a tecnologia mais apropriada é a biodegradabilidade do contaminante (RULKENS, 2005).

### **1.3.2. Remediação de ambientes eutrofizados**

As tecnologias para remediações adequadas para ambientes eutrofizados são as tecnologias *in situ* com tratamento químico ou biológico, uma vez que as espécies químicas causadoras da eutrofização não são tóxicas nem persistentes, são nutrientes em quantidades muito grandes que levam o sistema a um desequilíbrio. Na literatura, há relatos de emprego de outras técnicas de remediação para ambientes eutrofizados, tal como a dragagem que foi realizada em “City Park Lake” no Estado da Louisiana, EUA, onde após cerca de duas décadas a eutrofização foi novamente estabelecida (RULEY e RUSCH, 2002).

Sendo assim, a tecnologia de remediação escolhida para a Represa Ibirité deve controlar os processos naturais que ocorrem na represa, para que o equilíbrio natural seja restabelecido, as concentrações das espécies químicas causadoras da eutrofização voltem a níveis aceitáveis e, principalmente, que seja uma solução duradoura para este ambiente.

Considerando os nutrientes que estão relacionados com a concentração de fósforo na água de coluna estão o ferro e o enxofre. Em um sistema aquático em equilíbrio natural, grande parte do fosfato que está na coluna de água é adsorvido aos óxidos (por óxidos entende-se: óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos) de Fe (III) que estão em suspensão, tornando-se indisponível. Essas partículas podem ser depositadas nos sedimentos e uma fração pode se transformar de duas formas. Na primeira, pode haver a redução do Fe (III) à Fe (II), que tem menor capacidade de manter o fosfato imobilizado, por formar espécies químicas mais solúveis do que aquelas que são formadas a partir do Fe (III). Nesse caso, haverá a liberação do fosfato e do Fe (II) para a coluna de água e estas espécies poderão novamente iniciar este ciclo. Na segunda delas, pode haver a fixação do ferro ligado ao enxofre, na forma de FeS proveniente da redução do sulfato, de acordo com a seguinte reação (LEHTORANTA et al., 2009):



Esta reação retira o Fe deste ciclo, ou seja, este ferro precipitado constitui uma forma estável e não mais será facilmente liberado para a coluna de água na forma de Fe (II) para atuar posteriormente na adsorção de fosfato. Em um sistema naturalmente equilibrado, a quantidade de fosfato remanescente na coluna de água é condizente com a biota ali presente e a fração de Fe (III) fixada nos sedimento não é grande quando comparada à fração que continua no ciclo.

Por outro lado, quando o sistema se encontra eutrofizado, a concentração de fosfato é muito alta. Além disso, o sistema se torna anóxico como resultado do não suprimento da demanda de oxigênio requerida na degradação da matéria orgânica, que pode ser de origem externa ou proveniente das algas e macrófitas que se multiplicaram como resultado da eutrofização.

Em um sistema anóxico, é incrementada a redução do sulfato, que reage de acordo com a EQUAÇÃO 1.1, fixando o Fe (III) na forma sólida. Como



conseqüência, o fosfato retorna a coluna de água em quantidades maiores do que em um sistema equilibrado.

Para explicar porque a redução do sulfato é incrementada em um sistema anóxico, apresentam-se na TABELA 1.1 os potenciais redox ( $E_H$ ) em que, a série de reações de oxi-redução, ocorrem nos sedimentos.

TABELA 1.1 – Intervalos de potenciais de oxirredução em que ocorrem as reações. A espécie oxidada de cada par redox atua na oxidação da matéria orgânica como receptora de elétrons e passa, dessa forma, ao estado reduzido. Todas as reações são microbiologicamente mediadas (VACCARI et al., 2006).

<b>Espécie oxidada</b>	<b>Espécie reduzida</b>	<b>Potencial Redox – <math>E_H</math> (V)</b>
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0,38 a 0,32
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>	0,28 a 0,22
MnO <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	0,22 a 0,18
Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	0,11 a 0,08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HS <sup>-</sup>	-0,14 a -0,17
CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	-0,20 a -0,28

Outra forma de entender esta ordem ou preferência em que as reações acontecem é por meio da Energia Livre de Gibbs. Para definir uma energia para estes processos, atribuiu-se à matéria orgânica a fórmula genérica: [(CH<sub>2</sub>O)<sub>106</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)] (FROELICH et al., 1979). Vale destacar que a composição da matéria orgânica é muito heterogênea, mas a definição de uma fórmula genérica fez-se necessária para a comparação das variações de energia nas reações (TABELA 1.2).

TABELA 1.2 – Reações e respectivas variações de energias livre de Gibbs para os diferentes receptores de elétrons (FROELICH et al., 1979).

Receptores de elétrons	Reação e variação da Energia Livre de Gibbs
O <sub>2</sub>	$\text{MO} + 138 \text{O}_2 \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 16 \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0 = -3.190 \text{ kJ mol}^{-1}$
Mn	$\text{MO} + 236 \text{MnO}_2 + 472 \text{H}^+ \rightarrow 236 \text{Mn}^{2+} + 106 \text{CO}_2 + 8 \text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 366 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0 = -3.090; -3.050; -2.920 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (depende da forma alotrópica do MnO}_2\text{)}.$
HNO <sub>3</sub>	$\text{MO} + 94,4 \text{HNO}_3 \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 55,2 \text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 177,2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0 = - 3.030 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (redução desassimilatória do nitrogênio)}$
HNO <sub>3</sub>	$\text{MO} + 84,8 \text{HNO}_3 \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 42,4 \text{N}_2 + 16 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 148,4 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0 = - 2.750 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (redução assimilatória do nitrogênio)}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{MO} + 212 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 848 \text{H}^+ \rightarrow 424 \text{Fe}^{2+} + 106 \text{CO}_2 + 16 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 530 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0 = - 1.410 \text{ kJ mol}^{-1}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{MO} + 53 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 16 \text{NH}_3 + 53 \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0 = - 380 \text{ kJ mol}^{-1}$
MO	$\text{MO} \rightarrow 53 \text{CO}_2 + 53 \text{CH}_4 + 16 \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ $\Delta G^0 = - 350 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (metanogênese)}$

De acordo com a ordem apresentada nas TABELAS 1.1 e 1.2, na ausência de oxigênio, as bactérias facultativas e anaeróbicas promovem a degradação da matéria orgânica usando as espécies químicas seguintes como receptores de elétrons. Dado o intervalo do potencial redox de cada uma das reações, destaca-se que a capacidade de oxidação está relacionada com a energia liberada. Neste caso, como as reações são mediadas biologicamente, quanto maior é esta energia liberada, melhor é o processo do ponto de vista bioquímico, pois maior será a relação entre a energia obtida para a manutenção dos processos vitais e a quantidade de substrato metabolizado.

Esta ordem de liberação de energia apresentada não implica, necessariamente, que o receptor de elétrons que propicia maior liberação de energia

tenha que ser exaurido para que outro receptor de elétrons, envolvido em uma reação com menor variação de energia livre, participe da oxidação da MO. O valor da variação de energia livre indica apenas a ordem de preferência termodinâmica, onde alguns processos podem ocorrer de modo simultâneo.

Isso justifica a presença, em ambientes anóxicos, de maior quantidade de enxofre em sua forma reduzida e não na forma de sulfato, pois os outros receptores de elétrons, mais adequados do ponto de vista termodinâmico, já foram amplamente consumidos. Isso é diferente do que ocorre em ambientes equilibrados, que apresentam um estado oligotrófico. Nestes ambientes, ocorre pouca redução de sulfato, pois há disponibilidade de outras espécies, tais como oxigênio, nitrato e óxidos de manganês e ferro.

Dessa forma, quando se busca a remediação de um ambiente eutrofizado, atingir redução na carga de nutrientes é um ponto central e o nutriente de maior preocupação é o fósforo. Embora a liberação de fósforo dos sedimentos envolva vários processos, a liberação de fósforo que acompanha a redução e dissolução do ferro é importante no caso de anoxia (HEMOND, 2010). Um ponto importante para se atingir um equilíbrio é prevenir que o Fe (III) seja reduzido a Fe (II) e que o sulfato seja reduzido e fixe o ferro, dada a importância do Fe (III) em remover fosfato da coluna de água. Uma forma de se conseguir isto é a adição no ambiente de um receptor de elétrons preferencial ao sulfato e ao ferro. Observando a seqüência de receptores apresentados nas TABELAS 1.1 e 1.2 fica claro que na ausência de oxigênio, o nitrato é o mais indicado.

Com a adição do nitrato no ambiente, são favorecidos os processos de remoção do fosfato da coluna de água pelo Fe (III) e fixação deste Fe (III) ligado ao fosfato, uma vez que o Fe (III) e o sulfato não serão preferenciais na oxidação da matéria orgânica pelos microrganismos, pois estes terão preferência pelo nitrato.

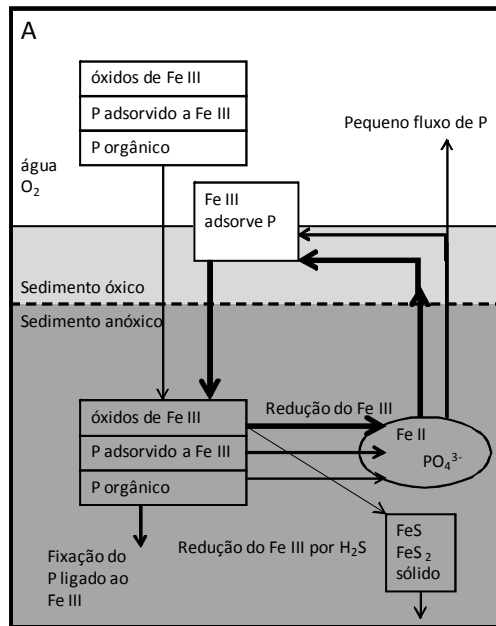
Nos diagramas apresentados na FIGURA 1.4 são apresentados de forma resumida estes processos em três situações distintas. Nestes diagramas as setas mais espessas indicam maior favorecimento do processo.

O diagrama (A) apresenta um sistema oligotrófico. Nesta situação, os processos de redução e solubilização do ferro, fixação do ferro ligado a fosfato e ligado a enxofre resultam em apenas uma pequena fração do Fe inativada pelo sistema na forma sólida e a fração de fosfato liberada para a coluna de água não é excessiva.

No diagrama (B) é ilustrado um sistema eutrófico, em que a redução do sulfato faz com que seja incrementada a inativação do Fe ligado ao enxofre na forma sólida. Isso resulta em uma liberação excessiva do fosfato para a coluna de água, promovendo o crescimento de algas e macrófitas que aumentarão a carga de matéria orgânica a ser oxidada, usando os receptores de elétrons disponíveis, que serão os menos energéticos.

O diagrama (C) ilustra um sistema eutrófico com adição de nitrato. A adição de nitrato faz com que esta espécie seja usada como receptora de elétrons preferencialmente ao Fe (III), dessa forma, a maior quantidade de fosfato poderá ser adsorvida pelos óxidos de Fe (III) e fixada nos sedimentos.

## Sistema Oligotrófico



## Sistema Eutrófico

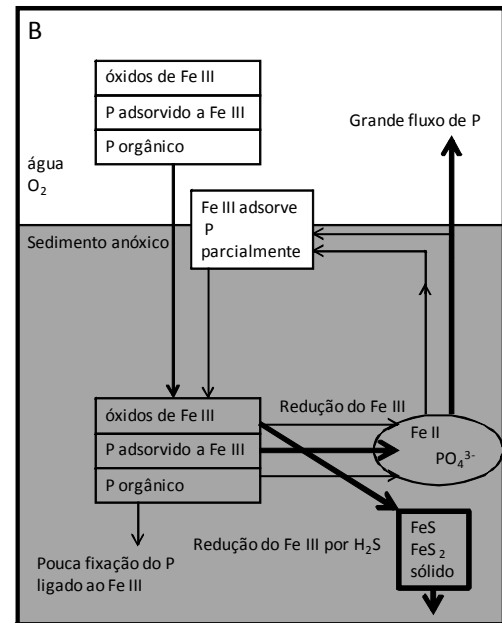
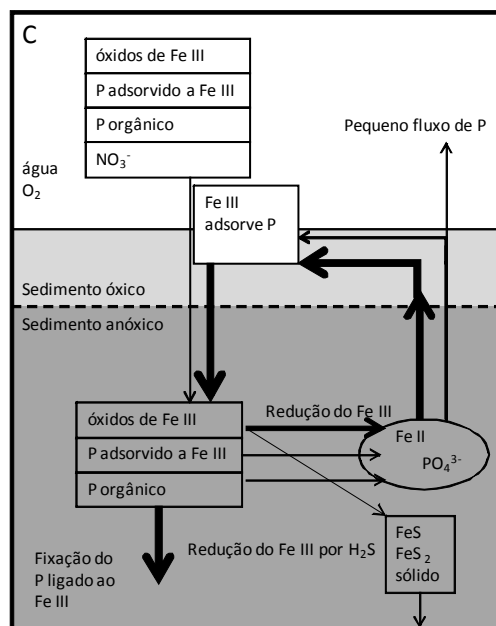
Sistema Eutrófico com adição de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

FIGURA 1.4 – Diagramas resumidos dos processos de oxi-redução preferenciais em três situações: (A) sistema oligotrófico; (B) sistema eutrófico e (C) sistema eutrófico com adição de nitrato. As setas mais espessas indicam os processos preferenciais (LEHTORANTA et al., 2009).

Vale destacar uma adversidade em potencial que pode ser causada neste processo. A oxidação dos sulfetos que estão na fase sólida pode biodisponibilizar os metais a eles ligados. Como ilustrado nos diagramas da FIGURA 1.4, os sulfetos de ferro são majoritários, devido à abundância natural deste elemento, porém, pode haver pequenas quantidades de sulfetos de cádmio, cobre,

mercúrio, níquel, chumbo e zinco. Portanto, a liberação de metais, em locais com histórico de contaminação, é preocupante do ponto de vista ecotoxicológico.

### 1.3.3. Remediação de sedimentos com nitrato de cálcio

Neste trabalho, considera-se remediar os sedimentos da Represa Ibirité usando uma tecnologia que consiste na adição de uma solução de nitrato de cálcio aos sedimentos. Há na literatura diversos relatos de estudos em corpos de água de diferentes partes do mundo (FOY, 1986; MCAULIFFE et al., 1998, SCHAUSER et al., 2006). A seguir serão apresentados alguns exemplos desses estudos.

Um dos primeiros trabalhos da literatura referentes a este tópico é de RIPL (1976), que teve como objetivo promover a restauração de um lago eutrofizado. RIPL (1976) desenvolveu um estudo *in situ* pioneiro na tentativa de imobilização do fósforo nos sedimentos e conseqüente diminuição de sua liberação para a coluna de água, através da aplicação de solução de nitrato de cálcio no sedimento.

ANDERSEN (1982) em um estudo em lagos dinamarqueses eutrofizados reportou que a concentração de espécies oxidadas de nitrogênio ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ ) em excesso de aproximadamente  $1 \text{ mg L}^{-1}$  é associada com menores taxas de liberação de fosfato dos sedimentos em águas anóxicas.

MURPHY e colaboradores (1995) relataram o uso desta tecnologia de tratamento para a biodegradação de contaminantes orgânicos, mais especificamente de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em um lago no Canadá. Devido ao clima temperado, a anoxia que se instalava no verão inibia a degradação destas moléculas. Foram realizados testes em bancada, em escala piloto que precederam a aplicação em campo de aproximadamente 18,5 toneladas de nitrato de cálcio para incrementar a biodegradação de contaminantes orgânicos. Os resultados indicam que houve degradação de 48% no total de HPA. Sendo assim, esta tecnologia não se aplica apenas a corpos de água eutrofizados, mas nos ambientes que apresentam anoxia.

Um estudo em escala piloto em um lago na Alemanha empregou o nitrato como alternativa de restauração e relatou que a redução do fósforo na água de coluna reduziu a biomassa, bem como sua produção e sedimentação. (FEIBICKE, 1997).

## 1.4. Matéria Orgânica em Ambientes Aquáticos

A matéria orgânica (MO) presente nos ambientes naturais é constituída por uma mistura de moléculas em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica provenientes de diferentes fontes de aporte para o meio. Tal matéria orgânica está presente tanto nos sedimentos como nas águas intersticiais e de coluna de água. Os componentes mais abundantes são usualmente os carboidratos, embora haja muitos outros tipos de compostos, entre os quais se incluem proteínas e aldeídos de baixa massa molar, cetonas, ácidos carboxílicos e substâncias húmicas (BAIRD, 2008).

A matéria orgânica freqüentemente é dividida em duas frações principais, que diferem na participação nos processos naturais: lábil ou ativa e recalcitrante ou estável. A fração lábil tem origem nos produtores primários autóctones (fitoplâncton e macrófitas aquáticas), sendo liberada nos primeiros estágios de degradação das plantas aquáticas e se constitui usualmente de compostos orgânicos simples e de grande valor energético. O interesse na fração lábil provem do fato de esta atuar como fonte prontamente disponível de nutrientes para os microrganismos, assim, a maior parte da MOD lábil é assimilada com facilidade pelas bactérias, passando a representar a fração particulada na forma de biomassa microbiana viva. A fração recalcitrante, representada pela fração húmica e carboidratos estruturais é, geralmente, proveniente de fontes alóctones e considerada recalcitrante, pois foi anteriormente exposta à degradação e transformação microbiana antes de atingir o ambiente aquático. Esta fração funciona como um reservatório de nutrientes importante no balanço de nutrientes no ambiente em longo prazo (STEVENSON, 1994; CUNHA-SANTINO e BIANCHINI JUNIOR, 2009)

A quantidade relativa dos compostos lábeis e recalcitrantes é alterada em função dos processos dos quais participam, o que inclui degradação, utilização por organismos heterotróficos, transformação, acúmulo e transporte para fora do ambiente. Dessa forma, as proporções são muito variáveis entre os ambientes, uma vez que cada um apresenta peculiaridades desses processos. Nos sedimentos, a fração refratária é a que melhor representa a matéria orgânica (JOSEPH, 2008).

### 1.4.1. Fração Húmica da Matéria Orgânica

As substâncias húmicas (SH) estão entre os materiais mais largamente distribuídos na Terra. São os componentes principais da matéria orgânica natural em solos, sedimentos e águas, bem como em depósitos geológicos orgânicos, tais como, lagos, sedimentos, turfa e xisto. A quantidade de C na terra nas SH excede a quantidade de C presente nos organismos vivos (STEVENSON, 1994).

São as componentes principais da matéria orgânica natural em águas superficiais e em altas concentrações podem conceder uma cor escura, especialmente em lagoas de água doce, lagos e córregos marrons. Um exemplo clássico da coloração produzida pelas substâncias húmicas é o Rio Negro no Amazonas.

As SH são de natureza complexa, pouco conhecida e com estrutura química não definida, constituindo assim um grupo de compostos heterogêneos. O interesse pelas SHA deve-se à importância destas nos ecossistemas aquáticos naturais, em razão da multiplicidade de sítios ligantes contendo oxigênio, tais como: carboxilas, carbonilas, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, estando assim, relacionadas ao transporte e disponibilização de muitos compostos tóxicos, orgânicos e inorgânicos e de nutrientes. Dessa forma, podem reduzir a toxicidade de alguns elementos para organismos aquáticos, incluindo peixes (STEVENSON, 1994). Além destas propriedades, destaca-se a absorção da radiação solar, o que pode influenciar na fotossíntese.

As substâncias húmicas aquáticas (SHA) são constituídas por frações húmicas e fúlvicas e somam de 30 a 50% da matéria orgânica dissolvida. Estas duas frações são definidas operacionalmente, segundo a solubilidade em função da acidez do meio. Os ácidos húmicos (AH) representam a fração das SH solúvel em meio alcalino e que precipita com acidificação deste extrato alcalino. Já os ácidos fúlvicos (AF) permanecem em solução quando o extrato alcalino é acidificado. A humina é a fração insolúvel em qualquer acidez do meio. As diferenças entre as frações podem ser explicadas por variações no peso molecular, número de grupos funcionais e extensão da polimerização (IHSS, 2010) Embora as diferenças físicas e químicas enfatizem estas variações em solubilidade, a separação das substâncias húmicas em três frações é operacional e não indica, por exemplo, a existências dos três tipos distintos de moléculas orgânicas.



A primeira definição da estrutura das SH as descreve como produtos poliméricos derivados da degradação de carboidratos, ligninas, proteínas e gorduras em diferentes estágios de decomposição. Ou seja, as moléculas complexas grandes de SH ocorrem a partir de condensações e/ou polimerizações químicas ou biológicas de produtos relativamente simples da decomposição. Recentemente, os trabalhos que envolvem SH têm abordado a estrutura molecular dessa classe de substâncias de uma forma diferente. De acordo com essa visão mais recente, as substâncias húmicas são um aglomerado de diversas moléculas, de massas moleculares relativamente pequenas, que formam associações dinâmicas estabilizadas por interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio, formando o que é chamado de agregado supramolecular. Nesta definição estão incluídas todas as moléculas que são fortemente ligadas à fração húmica. Esta definição inclui biomoléculas reconhecíveis, que cumprem um papel importante na estrutura e que podem ser lábeis (SUTTON e SPOSITO, 2005; CONTE, 2005).

A utilidade potencial da espectroscopia na região do UV-vis como uma ferramenta sensível e relativamente simples para estudar as características das SH é baseada na presença de uma variedade de estruturas fluorescentes nas SH, as quais incluem aromáticos condensados que se ligam a vários grupos funcionais e cadeias alifáticas insaturadas. Embora as unidades fluorescentes constituam apenas uma pequena parte das SH, a investigação pode fornecer, de forma indireta, informações importantes sobre características moleculares e também aspectos químicos quantitativos em geral das SH (SENESI, 1990).

Os métodos espectroscópicos não destrutivos têm sido amplamente usados, uma vez que as amostras sólidas e líquidas são analisadas de modo direto, dispensando preparo preliminar. Estes métodos apresentam vantagens muito atrativas, dentre as quais se destacam: não são destrutivos, somente pequenas quantidades de amostras são requeridas, são experimentalmente simples, não requerem manipulações especiais na preparação das amostras e fornecem informações acerca da estrutura molecular e química ou sobre propriedades funcionais da matéria orgânica natural (STEVENSON, 1994).

## 2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

- avaliar o impacto na matéria orgânica dos sedimentos e de suas águas intersticiais decorrente da aplicação de nitrato de cálcio como tecnologia de remediação visando a retenção de fósforo nos sedimentos eutrofizados da represa Ibirité (Ibirité-Sarzedo, MG) através de experimentos de laboratório com microcosmos.

Objetivos específicos:

- fazendo uso das técnicas das espectroscopias de fluorescência molecular e absorção na região do ultravioleta-visível buscaram-se identificar as alterações estruturais nas moléculas orgânicas, principalmente nas substâncias húmicas, presentes nas águas de coluna e intersticiais dos sedimentos.

- através das análises de teor de matéria orgânica e ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , pretendeu-se avaliar as possíveis alterações quantitativas na matéria orgânica presente nos sedimentos.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

O conteúdo experimental do presente trabalho foi centrado em ensaios em microcosmos, montados com água e sedimentos da Represa Ibirité. A seguir são descritos os procedimentos de coleta das amostras, montagem dos experimentos e análises realizadas.

#### 3.1. Coleta de Água e Sedimento na Represa Ibirité

As amostras de água de coluna e de sedimentos foram coletadas na Represa Ibirité no ponto P2, próximo a barragem do reservatório (FIGURA 3.1) no dia 10 de dezembro de 2009. O ponto amostral próximo a barragem foi escolhido por apresentar as maiores concentrações de  $\text{PO}_4^{3-}$  da coluna de água ( $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e água intersticial dos sedimentos ( $0,48 \text{ mg L}^{-1}$ ); as maiores concentrações de fósforo total no sedimento ( $1.446 \text{ mg kg}^{-1}$ ), bem como, uma granulometria com grande porcentagem de argila e silte (91 %) (MOZETO, 2008).



FIGURA 3.1 – Ponto de coleta da água e do sedimento, P2, próximo a barragem.

A água foi coletada da interface sedimento-água, com uma bomba de imersão movida à bateria automotiva. O sedimento foi coletado com uma draga tipo Birge-Ekman de aço-inox com dimensão de  $22,5 \text{ cm}^2$  (FIGURA 3.2).

Os sedimentos coletados foram acondicionados em sacos plásticos de 20 L e a água de interface sedimento-água em galões de 10 e 20 L. O material foi mantido sob refrigeração a 4° C durante o transporte e no laboratório, até a montagem dos microcosmos.

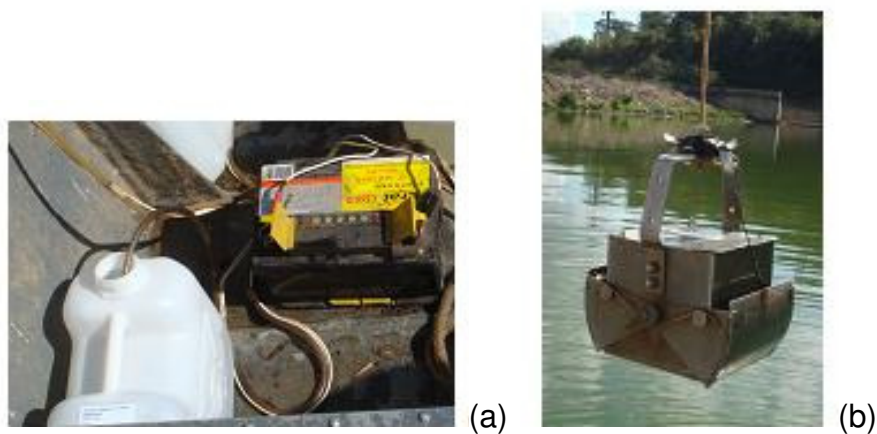


FIGURA 3.2 – (a) Bomba movida à bateria automotiva e (b) draga usados na coleta de água e sedimento, respectivamente.

No ponto de coleta foram determinados *in situ* os seguintes parâmetros: turbidez (disco de Secchi e turbidímetro), pH,  $E_H$ , profundidade, oxigênio dissolvido e temperatura. A FIGURA 3.3 mostra alguns dos equipamentos usados.

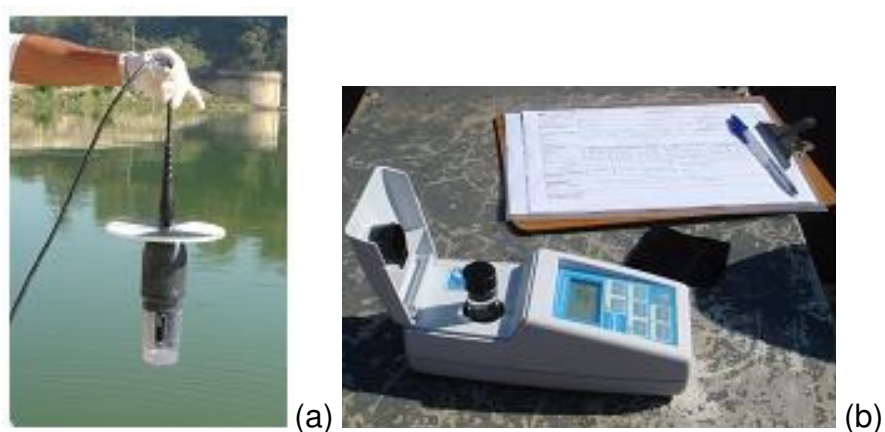


FIGURA 3.3 – Sonda com disco de Secchi (a) e turbidímetro (b) usados para determinar os parâmetros físico-químicos na coleta.

### 3.2. Ensaio em Microcosmos

As amostras de sedimento e água da interface sedimento-coluna de água foram utilizadas na montagem de 30 experimentos em microcosmos. Os ensaios foram realizados em frascos cilíndricos de vidro com 30 cm de altura e 16 cm de diâmetro.

A montagem foi feita em três etapas. Na primeira, foi colocado cerca de 1 kg de sedimento previamente homogeneizado, atingindo cerca de 5 cm de altura em cada frasco (FIGURA 3.4a). Em seguida, os sedimentos de 15 microcosmos receberam aplicação de 20 mL de solução de nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ), na concentração  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , o que equivale a  $2,8 \text{ g N/microcosmos}$  ou  $141 \text{ g N m}^{-2}$ , determinada com base na literatura (RIPL, 1976; FOY, 1986) e nos experimentos preliminares realizados no *LBGqA-NEDIA* do *DQ/UFSCar*.

A aplicação da solução de nitrato de cálcio foi feita com uma seringa ligada a uma pipeta de Pasteur através de uma mangueira de silicone e com homogeneização dos sedimentos (FIGURA 3.4b). Por fim, 4 L de água de interface foram acrescentados aos 30 microcosmos (FIGURA 3.4c). O sal de nitrato empregado foi o de cálcio, pois este possui uma propriedade adicional, que é a de poder precipitar o fósforo na forma de fosfato de cálcio.

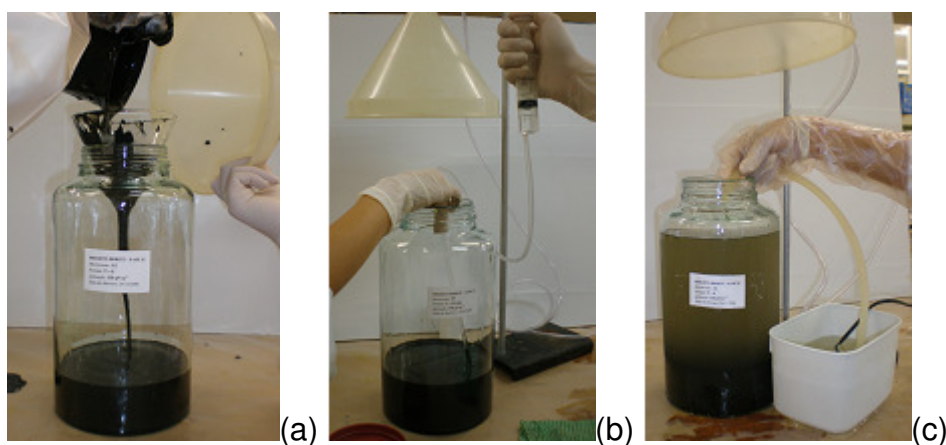


FIGURA 3.4 – Montagem dos microcosmos: (a) sedimento, (b) aplicação da solução de nitrato no sedimento e (c) água de interface sedimento-água.

Todo o procedimento foi conduzido sob atmosfera de nitrogênio gasoso para minimizar a oxidação e buscando preservar as condições anaeróbicas iniciais das amostras. Os microcosmos foram tampados e cobertos para evitar a entrada de luz (FIGURA 3.5). Os microcosmos foram mantidos com temperatura ambiente monitorada em 20 °C ( $\pm 1,0$ ).



FIGURA 3.5 – Microcosmos: (a) microcosmos prontos tampados com rosca plástica e (b) microcosmos montados cobertos com papel alumínio para evitar o contato com a luz.

Foram determinados cinco períodos para abertura dos microcosmos:  $t=0$  (série A), após a sedimentação da pequena quantidade de material particulado revolvido na adição de água;  $t=5$  (série B);  $t=25$  (série C);  $t=85$  (série D) e  $t=145$  (série E), em que  $t$  é o tempo em dias após a montagem. Desta forma, para cada período, foi estabelecida a abertura de três microcosmos sem adição de nitrato (microcosmos-controle) e três microcosmos com adição de nitrato (microcosmos-tratamento), que foram montados e mantidos em condições experimentais idênticas. A extração de água intersticial dos sedimentos foi realizada em laboratório, através da centrifugação dos sedimentos em 3.000 rpm por 15 minutos em centrífuga refrigerada a 4 °C.

### 3.3. Medida dos Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros físico-químicos determinados foram o pH, oxigênio dissolvido (OD), potencial redox ( $E_H$ ) e turbidez. O pH e o  $E_H$  foram determinados nas águas de coluna e intersticiais dos sedimentos e nos sedimentos. A turbidez e o OD foram determinados apenas para a água de coluna. O pH e o  $E_H$  foram determinados por um peagâmetro Digimed e a turbidez por um turbidímetro Hach.

## 3.4. Análises Químicas das Amostras

### 3.4.1. Fósforo Biodisponível

Foi determinado o fósforo biodisponível das amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos. A determinação de ortofosfato das águas foi realizada segundo o método do ácido ascórbico (APHA, 1992). Um volume de 42 mL de amostra, filtrada em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de acetato de celulose, foi colocado em um balão de 50 ml e foram adicionados 8 mL de reagente combinado (ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico). Neste método, o molibdato de amônio e tartarato de potássio e antimônio reage com ortofosfato, formando um complexo de antimônio-fosfatomolibdato. O complexo é reduzido com ácido ascórbico para formar uma coloração azul característica do complexo de molibdênio. A intensidade da cor é proporcional à concentração de fósforo. Após um tempo entre 10 e 30 minutos foi medida a absorvância em 880 nm em um espectrofotômetro Femto 600.

### 3.4.2. Sulfato e Fe (II)

As determinações das concentrações de sulfeto, sulfato e Fe (II) em amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos, previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ , foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Hach, modelo DR-2010, com um método clássico descrito no Standard Methods (APHA, 1992).

Para a determinação de sulfato, o método usado foi Método Hach 8051 o qual utiliza 25 mL de amostra seguido da adição do conteúdo de um pacote de reagente sólido "*Sulfaver 4 Sulfate*". Após 5 minutos de reação a leitura é realizada em  $\lambda = 450$  nm. O princípio deste procedimento se baseia na reação dos íons sulfato, presentes na amostra, com o bário para formar um precipitado insolúvel de sulfato de bário. A turbidez gerada é proporcional a concentração de sulfato na amostra.

O Fe (II) foi determinado pelo Método Hach 8146. Este procedimento utiliza 25 mL de amostra, aos quais é adicionado o conteúdo de um pacote de reagente sólido "*Ferrous Iron Reagent*". Após 3 minutos de reação a leitura é

realizada em  $\lambda = 510$  nm. O princípio deste método se baseia na reação do indicador 1,10-fenantrolina com o íon ferroso para formar uma coloração laranja, cuja intensidade é proporcional a concentração de ferro.

### **3.4.3. Nitrito, Nitrato e Nitrogênio Amoniacal**

Para a determinação da concentração de nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal foi utilizado o sistema de análise por injeção em fluxo, que empregam detecção condutimétrica após difusão gasosa em membrana de PTFE, para a determinação de formas inorgânicas de nitrogênio ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ), baseado no método desenvolvido por FARIA (1992). As amostras de água analisadas foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ . Neste sistema são utilizados dois fluidos: um fluido receptor constituído de água deionizada que passa continuamente pelo detector, e um fluido carregador. Para a determinação das formas inorgânicas de nitrogênio, o fluido carregador é definido pela confluência de uma solução reagente de NaOH/EDTA, com água deionizada, na qual a amostra é introduzida. Após a confluência, a amostra passa por uma coluna de zinco granulado, utilizada para reduzir as espécies nitrogenadas, para a forma de íons amônio. Em meio fortemente básico, a forma predominante do nitrogênio amoniacal é a própria amônia, que permeia por através da membrana PTFE, sendo recebida no fluido receptor, onde sofre hidrólise, gerando os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{OH}^-$ , promovendo uma conseqüente alteração na condutividade água deionizada. Essa alteração é proporcional à concentração das espécies nitrogenadas presente na amostra injetada. A utilização de soluções de referência permite a construção das curvas analíticas adequadas.

### **3.4.4. Carbono Orgânico Dissolvido**

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



### 3.4.5. Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação

As determinações das concentrações de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) das amostras de sedimentos foram realizadas segundo ALLEN (1993). Nesta extração, 100 mL de água deionizada foram adicionados à cerca de 2 g ( $\pm 0,0001$  g) de sedimento úmido. A suspensão formada foi agitada por 10 minutos sob fluxo de nitrogênio gasoso. Em seguida, adicionou-se um volume de 20 mL de uma solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>, previamente desaerada com N<sub>2</sub> gasoso. Neste procedimento, os sulfetos dos diversos metais presentes na amostra são dissolvidos e o sulfeto volatilizável por acidificação formado (H<sub>2</sub>S) é arrastado pelo fluxo de nitrogênio gasoso através de tubos de vidro que se encontram mergulhados nos frascos receptores contendo 80 mL de NaOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Esse processo é mantido por um tempo de 30 minutos o que garante, de forma quantitativa, o arraste e a fixação dos sulfetos dissolvidos como íons S<sup>2-</sup> aquosos (íon estável em pH bastante alcalino). Para as determinações de sulfeto, o método usado foi Método Hach 8131. Neste procedimento são utilizados 25 mL de amostra, aos quais são adicionados 1 mL dos reagentes “Sulfide 1” e “Sulfide 2”, seguido de agitação. Após 5 minutos de reação a leitura é realizada em  $\lambda = 690$  nm. O princípio deste método se baseia nas espécies do sulfeto dissolvido (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> e S<sup>2-</sup>) presentes na amostra, que reagem com o oxalato de N,N-dimetil-p-fenilenodiamino para formar o azul de metileno. A intensidade da coloração azul é proporcional à concentração de sulfeto dissolvido que é expressa em mg L<sup>-1</sup>.

### 3.5. Caracterização da Matéria Orgânica

A matéria orgânica dissolvida das águas de coluna e águas intersticiais, bem como dos sedimentos, foi caracterizada. As amostras de água foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência e absorção na região do UV-visível. Neste trabalho, o objetivo não foi o de identificar a estrutura ou quantificar os grupos funcionais presentes, mas sim comparar quais são os possíveis grupos de compostos ou de grupos funcionais que são influenciados pelo tratamento de remediação empregado. A avaliação foi conduzida com base no estudo de KALBITZ e colaboradores (2000), que não empregaram fracionamento das amostras. Tais

autores apontam para que as espectroscopias na região do UV-visível aplicadas às amostras originais podem dar informações similares as das SH isoladas.

A matéria orgânica das amostras de sedimento foi caracterizada por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e por perda de massa na ignição. A RMN -  $^{13}\text{C}$  possui potencial para o entendimento da estrutura e reatividade das SH. Assim como as espectroscopias usadas na caracterização da água, a RMN- $\text{C}^{13}$  das SH tem as características espectrais diferentes de acordo com a origem das amostras o que tem como consequência diferentes interpretações dos resultados.

### 3.5.1. Espectroscopia de Absorção no UV-Visível

As medidas de absorção de luz no UV-Visível foram feitas na região do ultravioleta e visível (200 a 600 nm). Utilizou-se um espectrômetro Shimadzu modelo UV-1601 PC. Assim como para as medidas de fluorescência foram analisadas todas as amostras de águas de coluna e intersticiais dos sedimentos de cada microcosmo, em todos os períodos. As amostras foram filtradas em filtro de acetato de celulose com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  e mantidas refrigeradas até o momento da análise.

A espectroscopia de absorção de radiação UV-Visível é uma técnica muito útil para a caracterização das mais variadas substâncias e moléculas. Esta técnica permite registrar a presença de ligações do tipo  $\pi$  em anéis aromáticos substituídos por carboxilas ou hidroxilas. Os espectros das SH refletem os elétrons de valência e o caráter insaturado de estruturas ligantes. Em função da quantidade e variedade de grupos cromóforos existentes nas moléculas húmicas, os espectros obtidos são formados pela sobreposição de várias bandas, sem máximos definidos, apresentando absorção crescente com o aumento do comprimento de onda.

As SH geralmente apresentam forte absorbância na região do UV-vis, particularmente na região do UV, devido à presença de cromóforos aromáticos e outros compostos orgânicos. De fato, a absorção em 360 nm é comumente usada para determinar a abundância relativa de ligações duplas e aromáticas presentes na amostra em função das transições  $\pi-\pi^*$  nos grupos benzênicos e polifenólicos que ocorrem nesta região espectral (CHEN, 2002).

Embora o espectro e UV-vis não apresentem bandas, a intensidade de absorção varia significativamente entre amostras de ambientes diferentes ou entre frações da mesma amostra.

### 3.5.2. Espectroscopia de Fluorescência Molecular

As medidas de fluorescência foram realizadas na Embrapa Instrumentação Agropecuária-São Carlos, SP, utilizando-se um equipamento da Perkin Elmer, modelo LS-50B, que foi concedido para uso neste projeto. Os espectros foram obtidos nos modos de excitação e emissão, com largura de fenda nos monocromadores de 10 nm, velocidade de varredura fixa em 240 nm min<sup>-1</sup> e resolução espectral de 0,2 nm. Os parâmetros usados na obtenção dos espectros estão descritos na TABELA 3.1. O espectro de emissão foi registrado por meio da intensidade de radiação relativa emitida em função do comprimento de onda para um comprimento de onda de excitação fixo. O espectro de excitação é gravado medindo a intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação é variável.

TABELA 3.1 – Modos e parâmetros usados para obtenção de espectros de fluorescência das amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos.

Modo	Excitação	Emissão
Parâmetros	$\lambda_{em.} = 520 \text{ nm}$	$\lambda_{exc.} = 240 \text{ nm}$
		$\lambda_{exc.} = 300 \text{ nm}$
		$\lambda_{exc.} = 330 \text{ nm}$

Foram analisadas amostras de águas de coluna e intersticiais dos sedimentos de cada microcosmo, em todos os períodos. Após as amostras serem filtradas em filtro de acetato de celulose com poros de 0,45  $\mu\text{m}$ . As amostras foram mantidas refrigeradas até o momento da análise.

Foi calculada a diferença entre os espectros de amostras de microcosmos tratamento e controle, com o objetivo de identificar a região espectral onde ocorreu mudança de espectro e relacionar com o possível fluoróforo que tem a emissão correspondente.

Embora as estruturas fluorescentes constituam uma pequena parte dos componentes das substâncias húmicas, a análise de fluorescência pode fornecer

informações importantes, em uma base comparativa, sobre as similaridades e/ou diferenças estruturais e funcionais destes materiais, o que também pode ser relacionado com seu grau de humificação (BERTONCINI, 2005). Porém, o melhor método para medir o grau de humificação ainda é debatido porque não há modelo definido da estrutura das SH (MILORI, 2002).

### **3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (RMN – $^{13}\text{C}$ )**

A espectroscopia de RMN é uma ferramenta que permite investigar as propriedades químicas e estruturais das moléculas. Para a caracterização da matéria orgânica nas amostras de sedimentos foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN -  $^{13}\text{C}$ ).

As amostras de sedimento seco foram maceradas e armazenadas em dessecador. As análises de RMN foram realizadas em cooperação com o Prof. Dr. Alviclér Magalhães do IQ-UNICAMP, Campinas-SP. Os espectros foram coletados em fase sólida em um espectrômetro de RMN Bruker modelo Avance III com magneto Widebore de 9.4 Tesla (400MHz – 1H) equipado com 3 canais, sonda de tripla ressonância para rotores de 4mm (92 $\mu$ l) com possibilidade máxima de rotação ao redor do ângulo mágico (MAS) de 15kHz, com controlador de temperatura (-150 a 250°C). O processamento dos espectros foi realizado com o auxílio do software TOPSPIN versão 2.1. A obtenção e interpretação dos espectros foram realizadas de acordo com método desenvolvido por CERLI et al. (2008).

### **3.5.4. Matéria Orgânica Total e Lábil dos Sedimentos**

A matéria orgânica total (MO) e a matéria orgânica lábil (MOL) dos sedimentos foram determinadas por perda de massa na calcinação em diferentes temperaturas segundo WANG et al. (2010). O conteúdo mássico de MOL foi determinado como a massa perdida após 24 h de calcinação a 360 °C, em relação à massa do sedimento seco. Já a MO, foi determinada como a massa perdida após 24 h de calcinação a 500 °C. De acordo com WANG et al. (2010), a perda de massa na ignição pode ser usada com as vantagens de simplicidade e baixo custo na determinação do C orgânico e inorgânico dos sedimentos. Neste trabalho os autores otimizam temperatura e tempo para esta determinação em sedimentos de diferentes

origens, pois não há na literatura um consenso sobre estes dois parâmetros. A escolha da temperatura de combustão e o tempo de exposição são cruciais para a precisão do método. Se a temperatura é muito baixa e o tempo de combustão é muito curto, a incineração de compostos de carbono pode ser incompleta e resultar em uma subestimação do conteúdo de carbono orgânico. Por outro lado, se a temperatura é muito alta ou a duração é muito longa, compostos inorgânicos podem ser perdidos, causando uma sobre estimativa do conteúdo de C orgânico.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos parâmetros físico-químicos e das análises químicas apresentados nas sessões 4.1.e 4.2 foram gerados em conjunto com um projeto de tese de doutorado em desenvolvimento no *LBGqA-NEDIA* do *DQ/UFSCar* (YAMADA, 2010). A apresentação e discussão na íntegra de tais dados podem ser encontradas em YAMADA (2010).

### 4.1. Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros físico-químicos determinados foram o pH,  $E_H$ , turbidez e OD. Dentre estes, o parâmetro que apresentou um resultado mais expressivo foi o potencial redox,  $E_H$ , dos sedimentos. Este parâmetro indica o estado de oxidação do meio. Em meios oxidados, tem valores positivos, já em meios reduzidos, apresenta valores negativos.

Nos diferentes tempos de tratamento deste experimento observou-se que as amostras de sedimentos de microcosmos-tratamento apresentaram valores de  $E_H$  crescentes, como mostrado na FIGURA 4.1, indicando a oxidação do meio. Estes resultados podem ser reafirmados visualmente pela coloração alaranjada dos microcosmos (FIGURA 4.2), que é característica de ambientes oxidados, devido à presença dos óxidos de Fe (III) ( $FeOOH_{(s)}$ ) e de Mn (IV) ( $MnO_{2(s)}$ ).

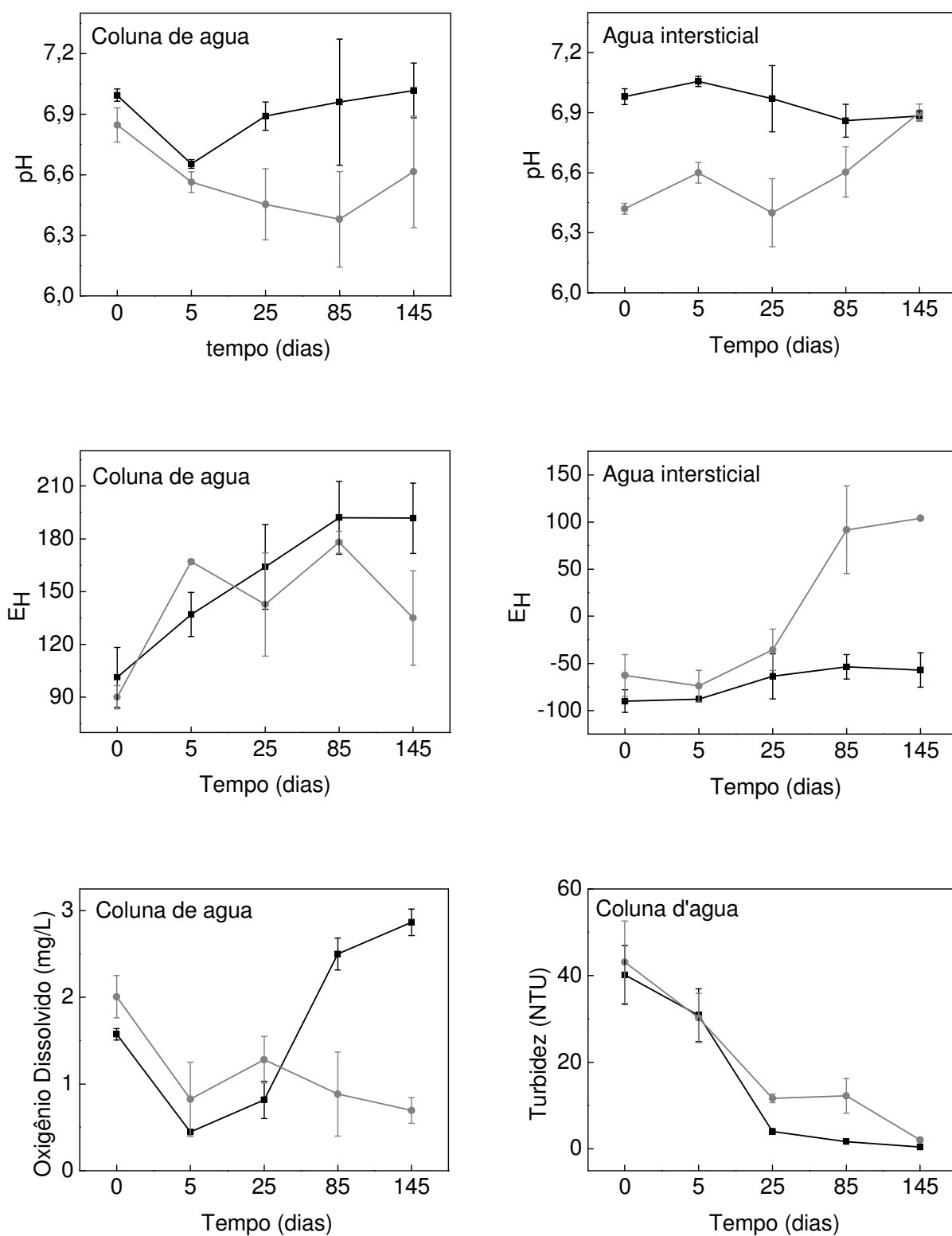


FIGURA 4.1 – Parâmetros físico-químicos da água de coluna, intersticiais dos sedimentos de microcosmos-controle (preto) e tratamento (cinza).

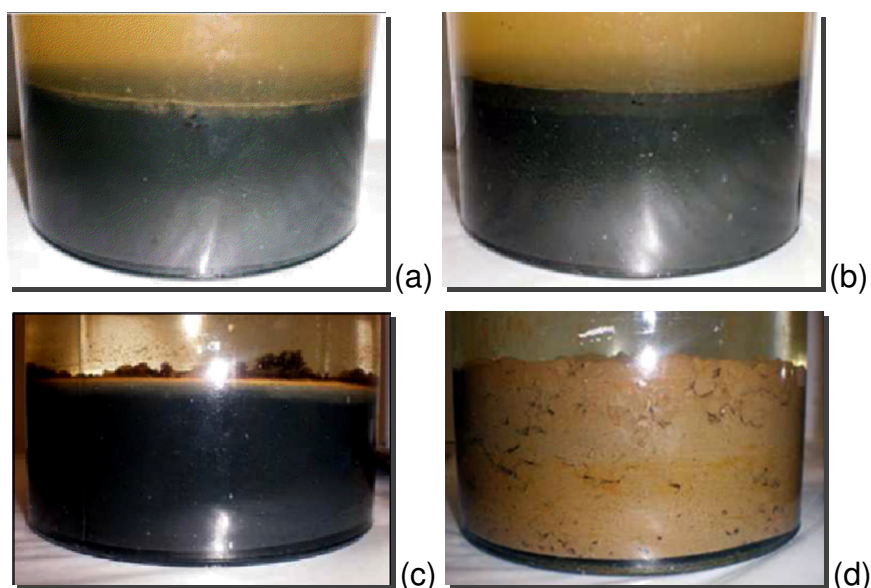


FIGURA 4.2 – Aspecto visual dos microcosmos. Tempo zero dos microcosmos (a) controle e (b) tratamento. Após 145 dias, microcosmos (c) controle e (d) tratamento.

Na FIGURA 4.1 são apresentados também os dados de pH, turbidez e OD. Nas águas, o pH do controle esteve sempre maior, com exceção do último período na água intersticial, em que controle e tratamento apresentaram o mesmo valor de pH.

A turbidez apresentou-se bem elevada no tempo  $t=0$ , devido à ressuspensão dos sedimentos durante a montagem, embora a água tenha sido cuidadosamente adicionada aos microcosmos. Nos tempos seguintes a turbidez diminuiu, porém os tratamentos apresentaram valores superiores aos controles em todos os períodos. Esse fato foi atribuído à ressuspensão decorrente da liberação de bolhas de  $N_{2(g)}$  dos sedimentos, decorrentes do intenso processo de desnitrificação. O primeiro valor de OD foi próximo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  tanto nos controles quanto nos tratamentos, devido à homogeneização que antecedeu a montagem, mesmo realizando este procedimento sob atmosfera de  $N_{2(g)}$ .



## 4.2. Análises Químicas

Foram analisadas amostras de água de coluna e águas intersticiais dos sedimentos em todos os períodos de incubação. Os valores apresentados nos gráficos correspondem às médias dos valores das réplicas de controle e tratamento.

A FIGURA 4.3 apresenta as concentrações de carbono orgânico dissolvido, enquanto que as FIGURAS 4.4 e 4.5 apresentam as concentrações dos nutrientes dissolvidos nitrato, nitrito, fosfato, Fe(II) e sulfato em amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos, respectivamente, e a FIGURA 4.6 mostra a liberação de sulfetos volatilizáveis por acidificação.

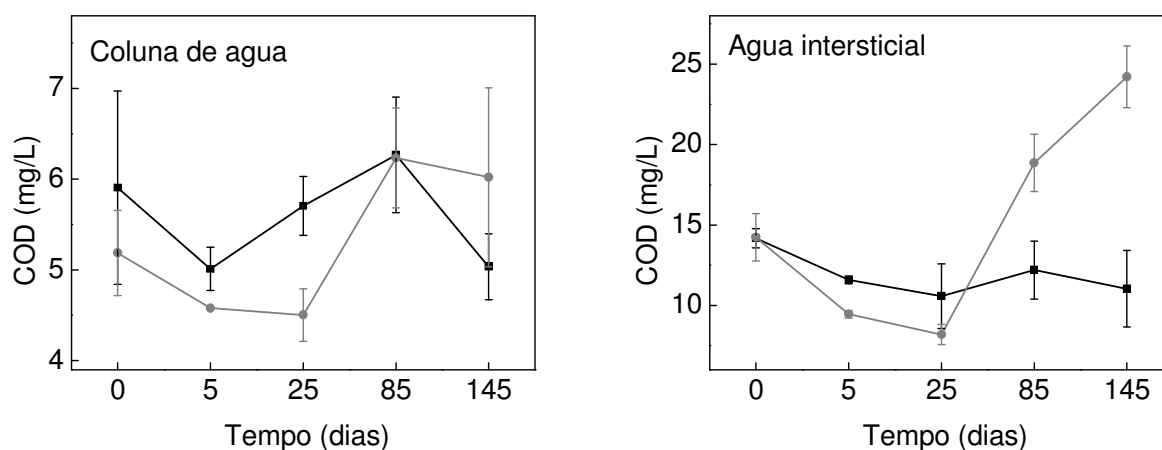


FIGURA 4.3 - Carbono orgânico dissolvido em amostras de água de coluna (esquerda) e intersticiais dos sedimentos (direita) em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza).

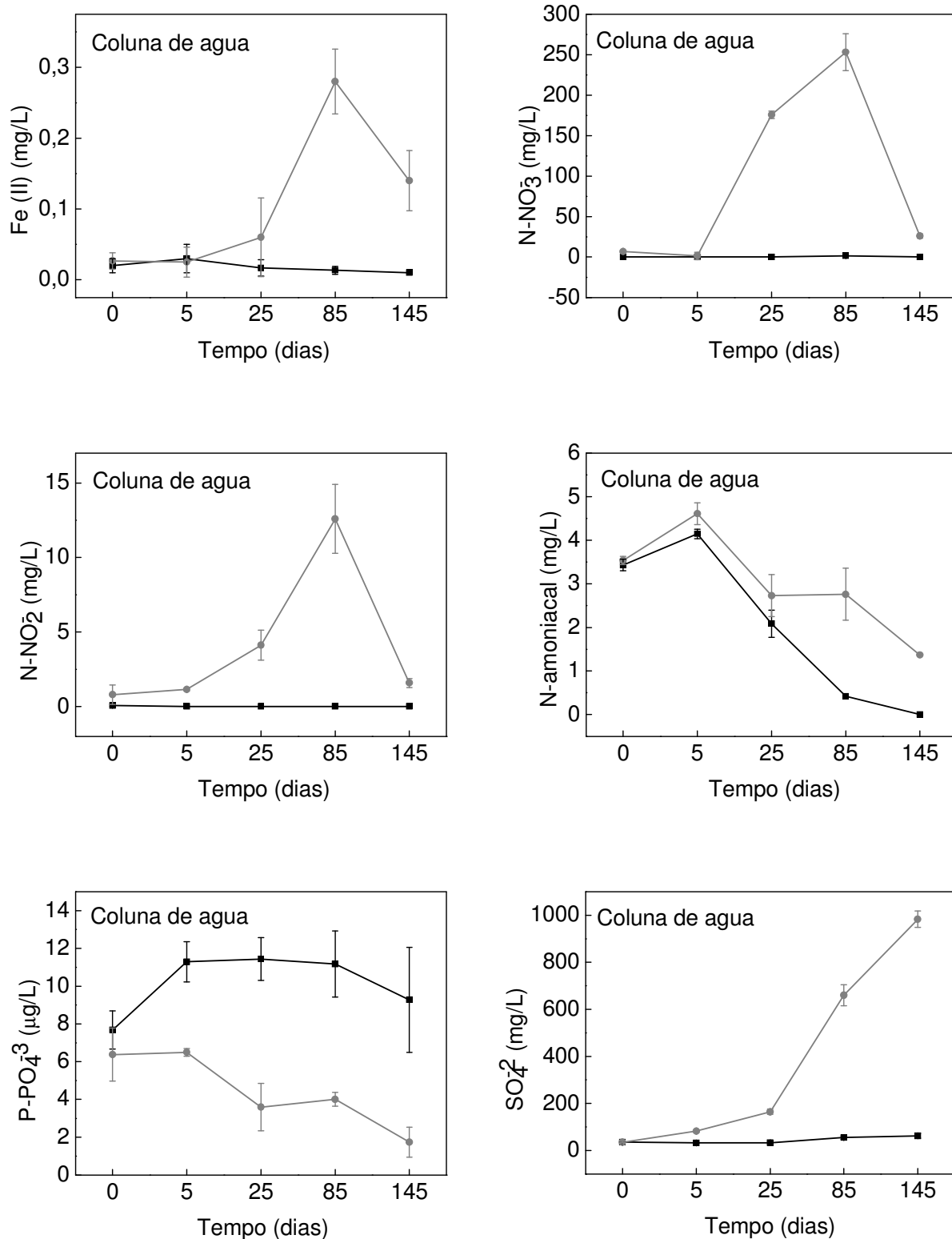


FIGURA 4.4 - Nutrientes em amostras de água de coluna em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza).

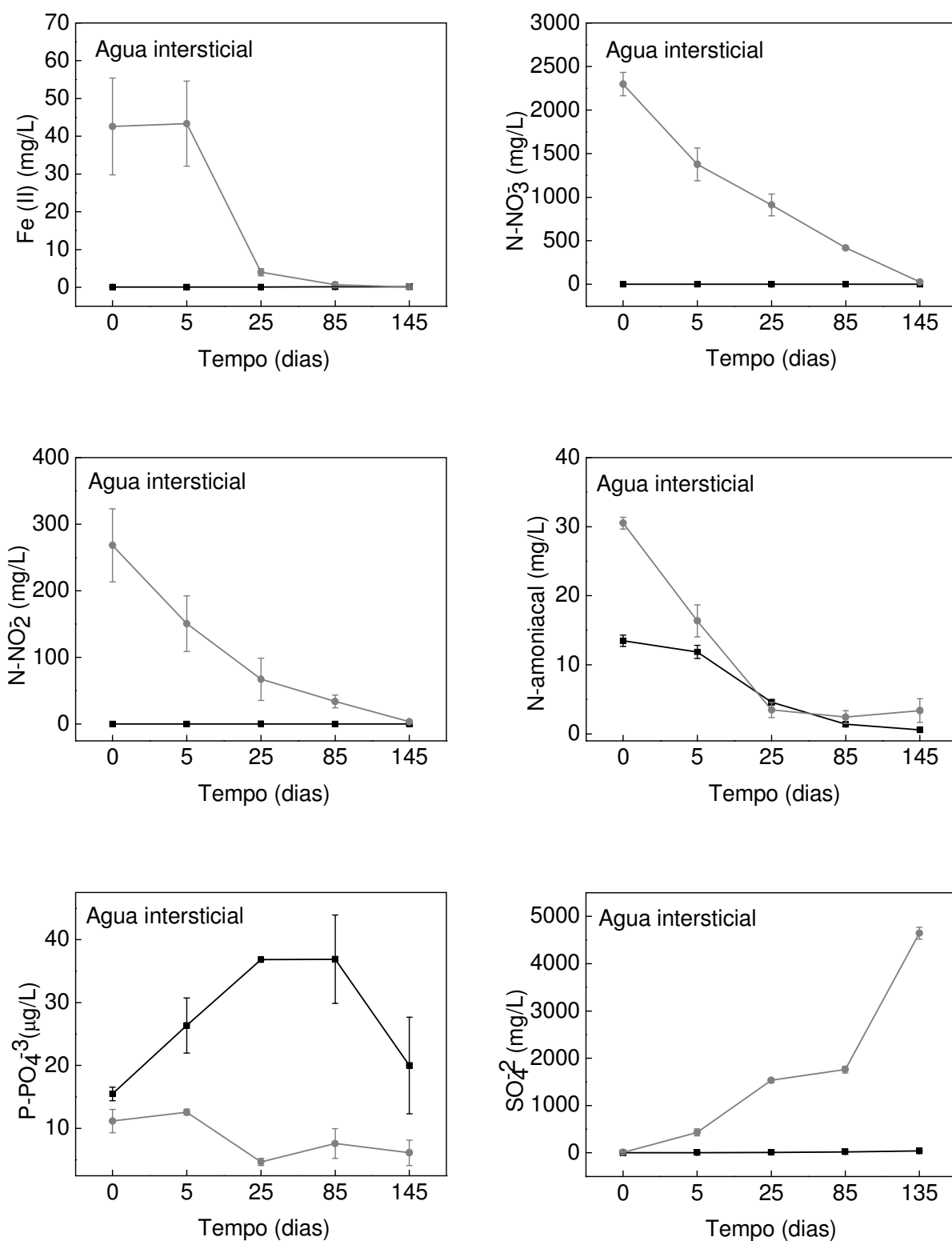


FIGURA 4.5 - Nutrientes em amostras de águas intersticiais dos sedimentos em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza).

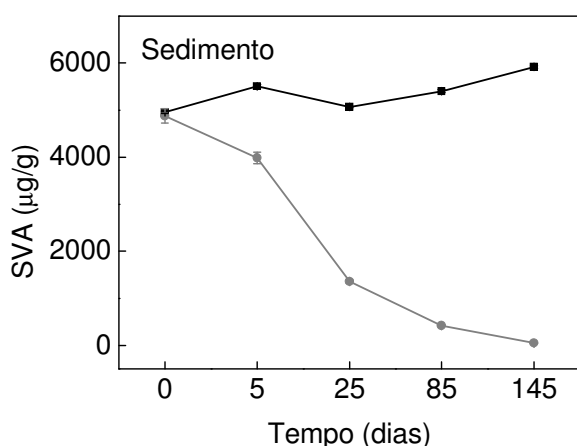


FIGURA 4.6 – Sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) dos sedimento em amostras de microcosmos-controle (preto) e de microcosmos-tratamento (cinza).

O parâmetro carbono orgânico dissolvido, COD, (FIGURA 4.3) que caracteriza a fração que passa através de membrana com poros de 0,45 µm, apresentou concentrações próximas nas águas de coluna durante todo o período de incubação deste experimento.

Nas águas intersticiais dos sedimentos, as concentrações foram superiores nos microcosmos-tratamento nos dois últimos períodos em comparação com os microcosmos-controle, ou seja, nos períodos de 85 e 145 dias.

Observando os resultados das concentrações de nitrato, tanto em água de coluna quanto nas águas intersticiais, os microcosmos-controle ficaram abaixo de 0,27 mg L<sup>-1</sup> em todos os períodos analisados, que é o limite de detecção do método. Nas amostras dos microcosmos-tratamento, as concentrações de nitrato diminuíram no decorrer do tempo de tratamento, sendo que a concentração inicial foi de 2.298 mg L<sup>-1</sup> e a final foi aproximadamente 26 mg L<sup>-1</sup> (FIGURAS 4.4 e 4.5). Embora esta concentração final ainda seja alta em comparação aos microcosmos-controle, a expectativa é de que esta redução de 99% pudesse ser ainda maior com o prolongamento do tempo de tratamento. Isso permitiria se alcançar concentrações próximas às dos microcosmos-controle, o que seria plausível em um tratamento *in situ*, em que a atividade microbiológica agiria por tempos muito maiores que os 145 dias dos experimentos realizados.

Por outro lado, as amostras de água de coluna dos microcosmos-tratamento tiveram um progressivo aumento na concentração de nitrato até o

período de 85 dias. Este aumento foi atribuído à liberação do nitrato aplicado nos sedimentos para a água de coluna. Nos períodos seguintes ao de 85 dias, houve diminuição de 87% na concentração de nitrato (FIGURA 4.5).

As reduções da concentração de nitrato tanto nas águas de coluna, como nas águas intersticiais dos sedimentos, podem ser consideradas bastante significativas e indicam que esta espécie está de fato atuando como receptora de elétrons no processo da desnitrificação.

As concentrações de nitrito seguem a mesma tendência que as concentrações de nitrato. As amostras de água de coluna e intersticiais dos microcosmos-controle apresentaram concentrações menores que o limite de detecção do método ( $0,006 \text{ mg L}^{-1}$ ). As amostras de águas intersticiais apresentaram redução progressiva das concentrações de nitrito. Porém, as concentrações iniciais de nitrito (cerca de  $260 \text{ mg L}^{-1}$ ) são bem menores do que as concentrações iniciais de nitrato, como pode ser observado na FIGURA 4.5. As amostras de águas de coluna apresentaram aumento de concentração até o período de 85 dias, seguido de redução (FIGURA 4.4).

Comparando as tendências de aumento ou redução da concentração de nitrito com as concentrações de nitrato, constata-se que a correlação entre estas espécies químicas é que o nitrito é formado a partir do nitrato, no processo microbiológico de desnitrificação.

A maior diferença entre as concentrações de N-amoniaco entre amostras de microcosmos-tratamento e controle que foi atribuída ao tratamento foi observada nos tempos 85 e 145 dias na água de coluna (FIGURA 4.4). Estes períodos coincidem com maiores concentrações de nitrito, cuja redução leva ao aumento da concentração de N-amoniaco.

As concentrações de ortofosfato nas amostras de águas de coluna dos microcosmos-controle permaneceram próximas de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já para as amostras dos microcosmos-tratamento, houve uma diminuição de 81% quando comparado o último período do tratamento aos microcosmos-controle (FIGURA 4.4). Nas amostras de águas intersticiais, observou-se redução nas amostras de microcosmos-tratamento até o período de 25 dias. Foi observada uma redução da concentração de ortofosfato nos microcosmos-controle no período de 145 dias. Comparando as concentrações nos microcosmos-tratamento e controle no último

período, observa-se uma redução de 69% da concentração de fosfato com o tratamento (FIGURA 4.5).

Tanto nas amostras de águas intersticiais como nas amostras de água de coluna, foram observados aumento na concentração de Fe (II) nos primeiros períodos de incubação. A concentração de Fe (II) nas águas intersticiais dos sedimentos foi diminuída logo nos primeiros períodos, já na água de coluna o aumento persistiu até o período de 85 dias.

Em ambas as matrizes, a diminuição da concentração de Fe (II) está relacionada ao restabelecimento das condições oxidadas dos sedimentos. Em condições oxidadas, o Fe (II) é oxidado a Fe (III), que precipita na forma de óxi-hidróxido de Fe (III).

Isto ocorre na presença de nitrato, já que o Fe (III) não mais é usado como receptor de elétrons nos processos microbiológicos. A redução do nitrato é preferencial por ser mais vantajosa energeticamente aos microrganismos, dessa forma, os óxidos de Fe (III) podem ser formados e permanecem nesta forma. Se a condição reduzida permanecesse, o Fe (III) seria reduzido a Fe (II) e, portanto, não seria observada uma diminuição na concentração de Fe (II). Além disso, o aumento do Fe (II) na águas é reflexo do abatimento de sulfetos, que é discutido mais adiante.

As concentrações de sulfato tanto nas águas de coluna quanto nas águas intersticiais dos sedimentos aumentaram consideravelmente ao longo dos períodos de incubação, chegando a  $928 \text{ mg L}^{-1}$  e a  $4.643 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Assim como o aumento da concentração de Fe (II) nas águas, o aumento de sulfato é resultado da oxidação dos sulfetos metálicos dos sedimentos, o que será discutido em detalhes mais adiante.

A oxidação dos sulfetos (sulfetos volatilizáveis por acidificação – SVA) presentes nos sedimentos decorrente da adição de nitrato foi bastante pronunciada. No primeiro períodos de incubação ( $t= 5$  dias) já foi observada uma redução de 27%, em comparação aos microcosmos-controle (FIGURA 4.6). No maior tempo de incubação ( $t= 145$  dias), o abatimento foi quase completo, apresentando a redução de 99% em comparação com os microcosmos-controle.

O abatimento de sulfetos volatilizáveis por acidificação dos sedimentos refletiu-se em um aumento na concentração de Fe (II) nas águas intersticiais, o que foi seguido de liberação para a água de coluna e aumento na concentração de Fe

(II) também nesta matriz. Os sulfetos metálicos presente nos sedimentos são oxidados ao se restabelecer as condições oxidadas do meio, podendo liberar para a fase líquida o sulfato e os metais antes ligados ao sulfeto.

### 4.3. Caracterização da Matéria Orgânica

#### 4.3.1. Absorção na Região do UV-Visível

As análises de absorção na região do UV-vis foram realizadas em todas as amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos. Uma vez que o nitrato absorve radiação nesta região, foram obtidos espectros de soluções de nitrato com diferentes concentrações (FIGURA 4.7). O nitrato apresenta como característica uma banda em 300 nm, que é bem definida e tem absorbância próxima de zero em comprimentos de onda maiores que 350 nm.

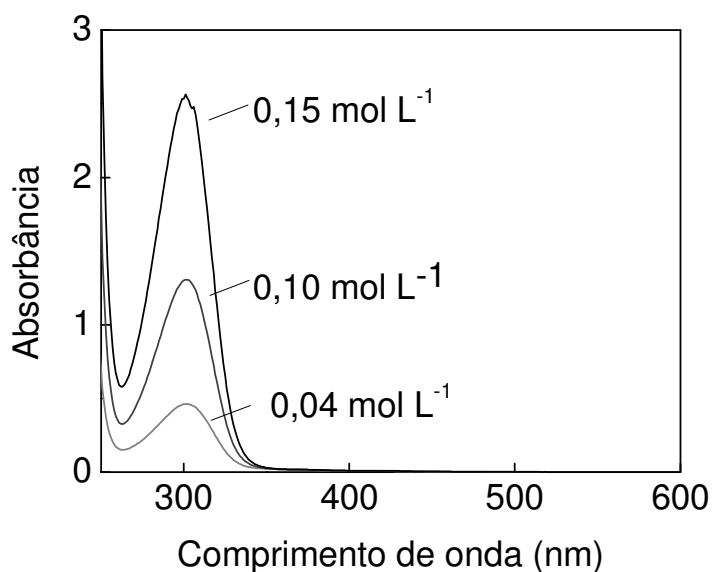


FIGURA 4.7 – Espectro de absorção na região do UV-vis de soluções de nitrato com diferentes concentrações.

Os espectros de absorção e emissão de fluorescências de SH surgem de um contínuo de estados acoplados formado através de interações de transferência de cargas de alguns cromóforos distintos, mais do que pela sobreposição de muitos cromóforos independentes. Destes espectros de absorção

de substâncias húmicas, podem ser extraídas informações acerca da humificação da matéria orgânica dissolvida presente na amostra, através de relações das absorvâncias de diferentes regiões ou pontos do espectro. Para as amostras deste trabalho, devido a apresentada influência do nitrato nos espectros, foram escolhidos maiores comprimentos de onda para estabelecer esta relação.

A FIGURA 4.8 a e b apresenta os espectros de absorção das amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos, respectivamente, de diferentes microcosmos. Nesta figura são indicados os comprimentos de onda utilizados para o cálculo da razão usada como indicativo de humificação. As FIGURAS 4.8 c e d destacam a região espectral usada neste trabalho para indicar a humificação. Observa-se que as amostras de microcosmos-tratamento destas figuras apresentam absorvâncias menores do que os controles do mesmo período.

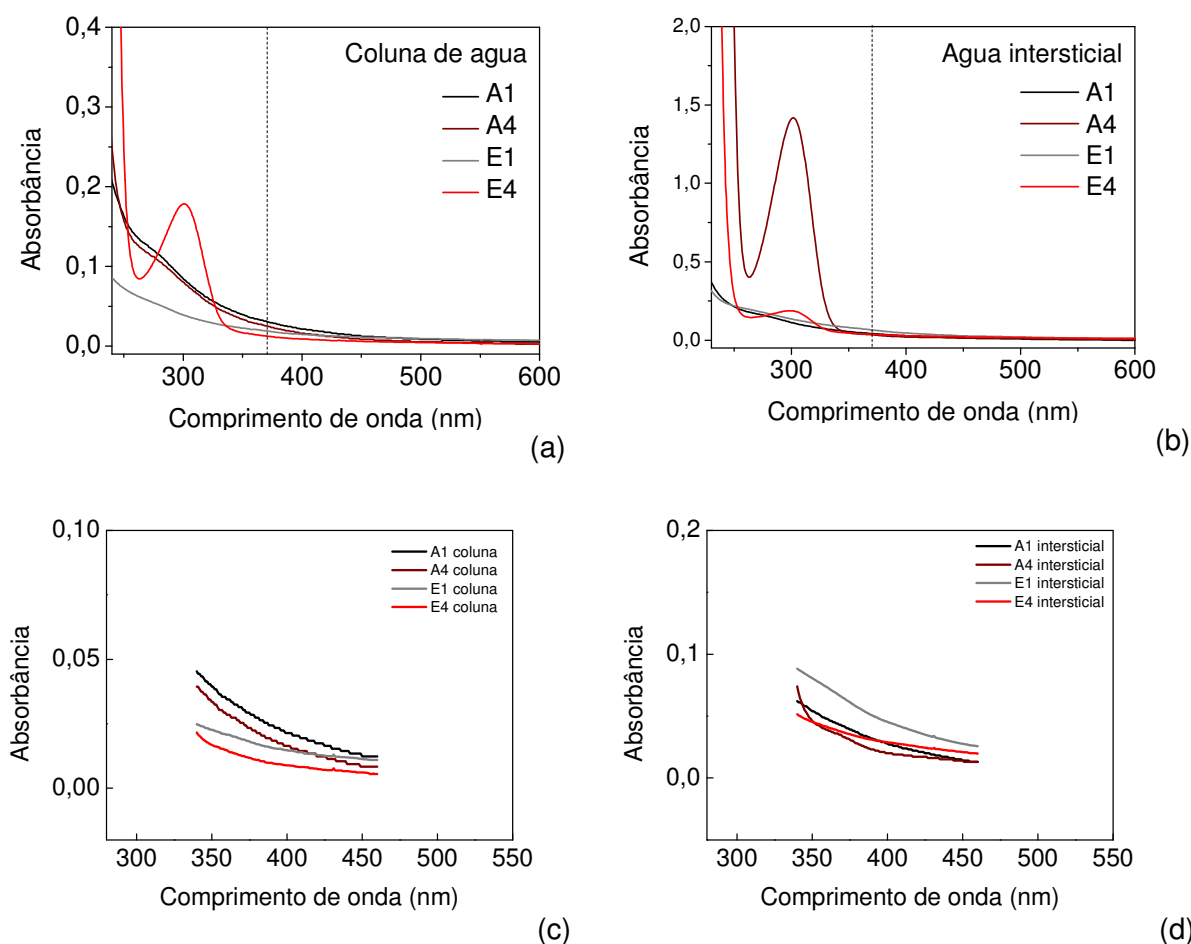


FIGURA 4.8 – Espectro de absorção na região do UV-Visível e destaque da região de absorção de substâncias húmicas de amostras de água de coluna (a e c) e intersticiais dos sedimentos (b e d). As identificações correspondem à: tempo 0 – controle (A1); tempo 0 – tratamento (A4); 145 dias – controle (E1) e 145 dias – tratamento (E4).



Para avaliar numericamente a relação da humificação com o tipo de amostra e tempo de incubação, foram calculadas razões entre as absorvâncias entre os comprimentos de onda 600 e 370 nm (FIGURA 4.9). Neste cálculo foram incluídos espectros de todos os microcosmos, dessa forma os valores apresentados nos gráficos correspondem às médias e aos desvios padrão resultantes.

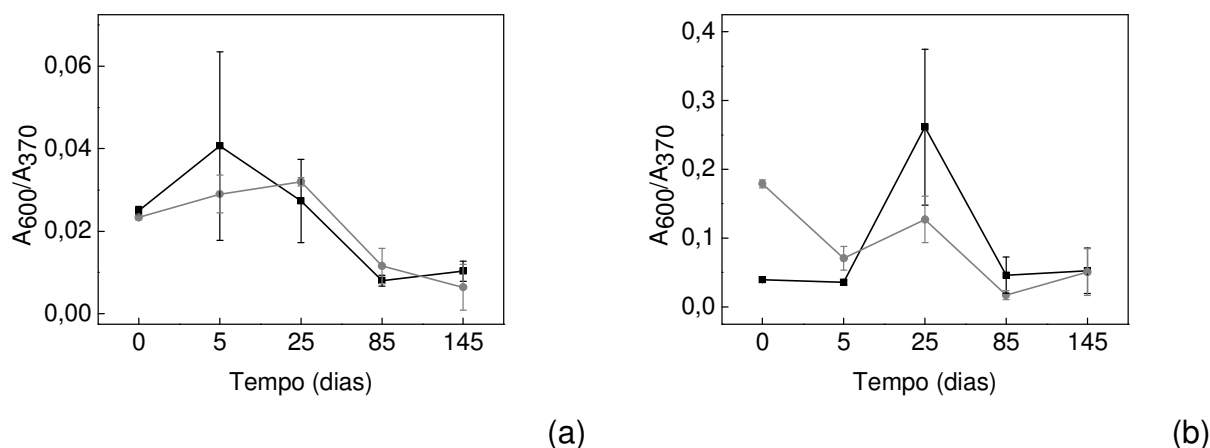


FIGURA 4.9 – Razão  $A_{600}/A_{370}$  usada como indicativo de humificação.

As razões usadas não indicam alterações significativas ou tendências entre os espectros de amostras de microcosmos-controle e tratamento. Isso pode ser atribuído à influência do nitrato no espectro, pois a banda de absorção desta espécie coincide com a região de interesse para as substâncias húmicas. Apesar de este fato ter sido considerado ao usar um comprimento de onda maior no cálculo, a absorvância neste comprimento de onda maior não é tão intensa, sendo menos suscetível às alterações entre os diferentes períodos.

Para avaliar numericamente os espectros a razão foi usada considerando a vantagem de se eliminar a influência da concentração e também de possíveis alterações espectrais, tal como a linha de base, uma vez que a obtenção dos espectros não foi feita no mesmo dia, mas sim ao longo dos diferentes períodos de incubação. Além disso, as amostras foram analisadas *in natura*, ou seja, podendo haver diferença na concentração dos fluoróforos.

Para identificar essa diferença nas concentrações dos fluoróforos, pode-se usar o COD como indicativo (FIGURA 4.3), porém não como relação direta, pois o COD é uma medida de concentração de carbono e não de fluoróforos. A concentração do COD é bem diferenciada na água intersticial nos períodos 85 e 145

dias, o que não coincide com maior diferença na razão. Isso indica que não houve aumento de fluoróforos que absorvem nesta região em relação ao COD total.

### 4.3.2. Fluorescência Molecular

A espectroscopia de fluorescência molecular é usada para estudar a dinâmica da matéria orgânica dissolvida sendo que a intensidade de fluorescência depende da concentração e da composição química da MO. O interesse em se estudar a MOD presente nas águas é que esta é a principal forma do carbono orgânico (COD) em ambientes aquáticos e participa de forma importante nos ciclos biogeoquímicos. O COD é um reservatório heterogêneo de moléculas de origens autóctones e alóctones. A maior parte do COD é refratária à degradação microbiológica em uma escala de tempo de anos, mas uma fração variável pode ser usada por microrganismos. Além disso, o COD autóctone pode ser considerado mais biodisponível que o alóctone.

Estudos de LØNBORG et al. (2010) deram a informação que os principais cromóforos da MOD são compostos húmicos e protéicos. A fluorescência de compostos protéicos, associada aos aminoácidos, tem sido usada como indicador de um reservatório considerado biodisponível, ou seja, a fração lábil. Já a fluorescência de compostos do tipo húmicos tem sido usada como uma aproximação da MOD refratária. No estudo, LØNBORG et al. (2010) estabelecem uma relação quantitativa entre medidas de fluorescência e biodisponibilidade e de taxa de degradação da MOD.

Esta relação quantitativa foi modificada para se adequar as características espectrais das amostras deste ambiente, uma vez que o COD e as SH são heterogêneas e dependem fortemente da origem. A adequação dos parâmetros foi feita com base no espectro de excitação. Além disso, outro fator importante teve que ser avaliado, que é a influência nos espectros da presença do nitrato.

A FIGURA 4.10 mostra os espectros de excitação com emissão em 520 nm de amostras de água de coluna (a) e água intersticial (b). As linhas verticais pontilhadas destacam os comprimentos de onda usados na excitação das amostras nos espectros de emissão. A escolha foi feita com base nas regiões de absorção dos fluoróforos protéicos e de SH e que não sofrem influência da presença do nitrato.

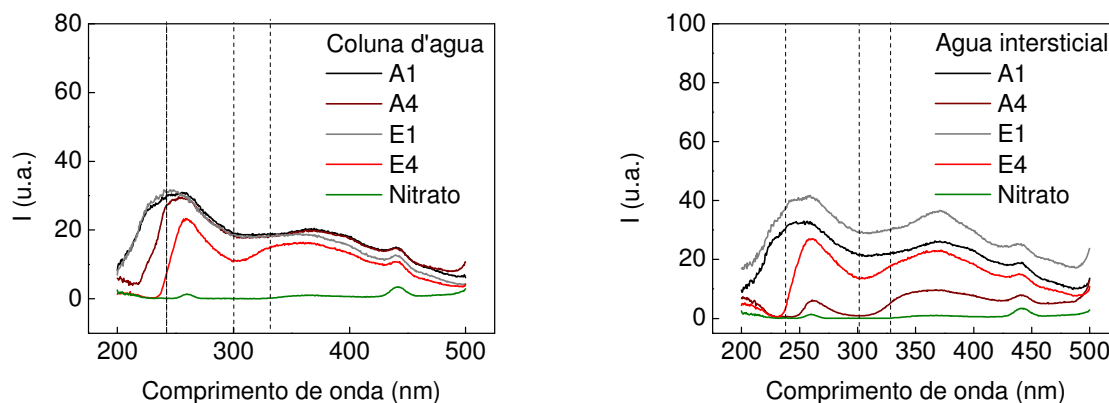


FIGURA 4.10 – Espectros de excitação com  $\lambda_{em.} = 520$  nm de amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos.

Com o objetivo de verificar a não interferência nos espectros da presença do nitrato, foram obtidos espectros de soluções de nitrato com diferentes concentrações com excitação nos comprimentos de onda selecionados (FIGURA 4.11).

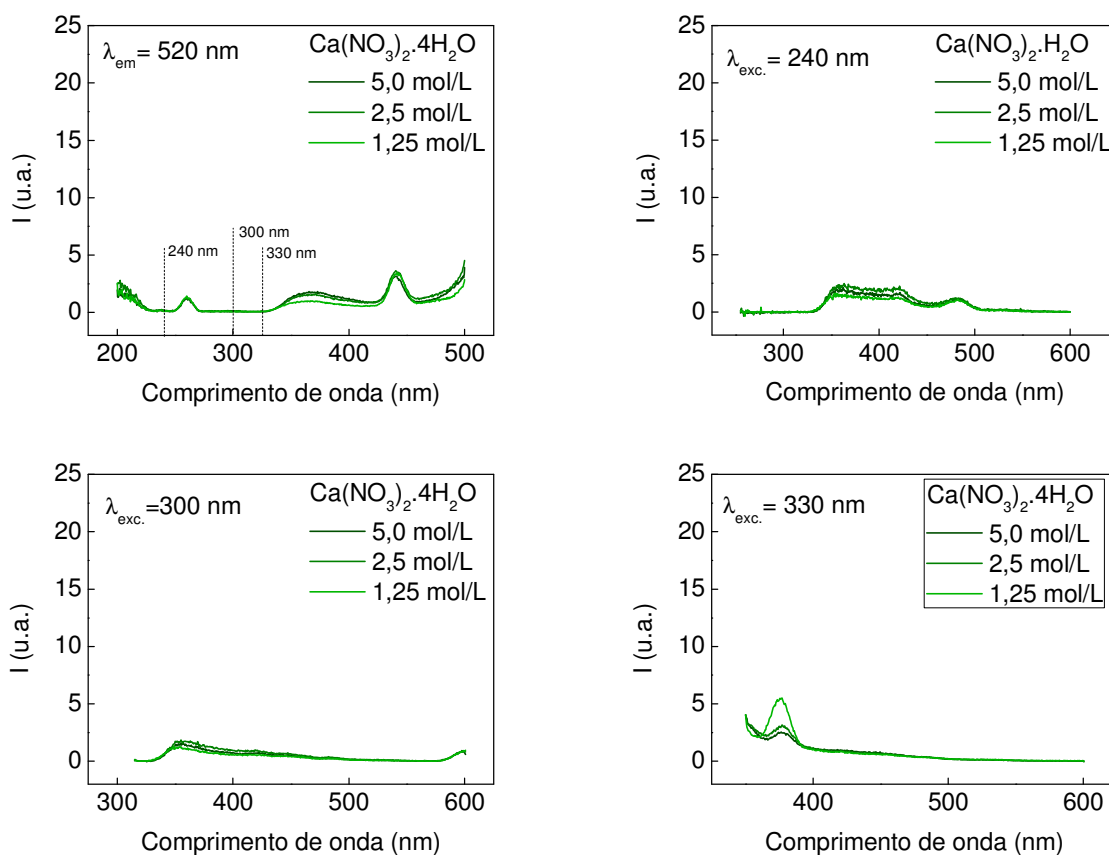


FIGURA 4.11 – Espectros de soluções de nitrato com diferentes concentrações.

A concentração mais alta usada na obtenção destes espectros é a mesma da solução que foi adicionada aos microcosmos. Nota-se que a intensidade de fluorescência, atentando à escala, é bem baixa nas concentrações estudadas.

Além de verificar que a intensidade de fluorescência do nitrato é baixa, uma segunda e importante informação pôde ser obtida: a de que não ocorre o fenômeno de supressão da fluorescência nas regiões de interesse. Este fenômeno ocorre quando a concentração dos fluoróforos é tão alta que ocorre a reabsorção da emissão por outras moléculas e perda da energia por formas que não emitem radiação, tais como relaxamento rotacional e vibracional. Isso resulta em uma redução da intensidade de fluorescência em maiores concentrações.

A supressão da fluorescência é verificada experimentalmente quando uma solução mais diluída apresenta maior intensidade de emissão que uma mais concentrada. No espectro das soluções de nitrato com excitação em 330 nm pode-se verificar este fenômeno. A intensidade de emissão da solução  $1,25 \text{ mol L}^{-1}$  é maior que a de  $2,5$  e  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa intensidade é ainda bem pequena em comparação com a das amostras (apresentadas mais adiante), por isso não foi considerada como influência. Além disso, a emissão de interesse neste espectro é em 440 nm.

Considerando os resultados apresentados, na interpretação dos resultados, foi considerado que a presença do nitrato não altera a fluorescência dos fluoróforos presentes nas amostras, porém altera na absorção da radiação que incide na amostra. Há, portanto, uma interação competitiva da radiação, ou seja, uma vez que o nitrato absorve radiação na região de 300 nm, esta fica indisponível para interagir com os fluoróforos da amostra.

O primeiro parâmetro espectral estudado foi a excitação em 240 nm (FIGURA 4.12). Este comprimento de onda excita moléculas mais simples, ou seja, menores e com menos conjugações. O espectro indica a presença desse tipo de molécula em maior quantidade nas amostras dos microcosmos-controle e também do tratamento no tempo zero.

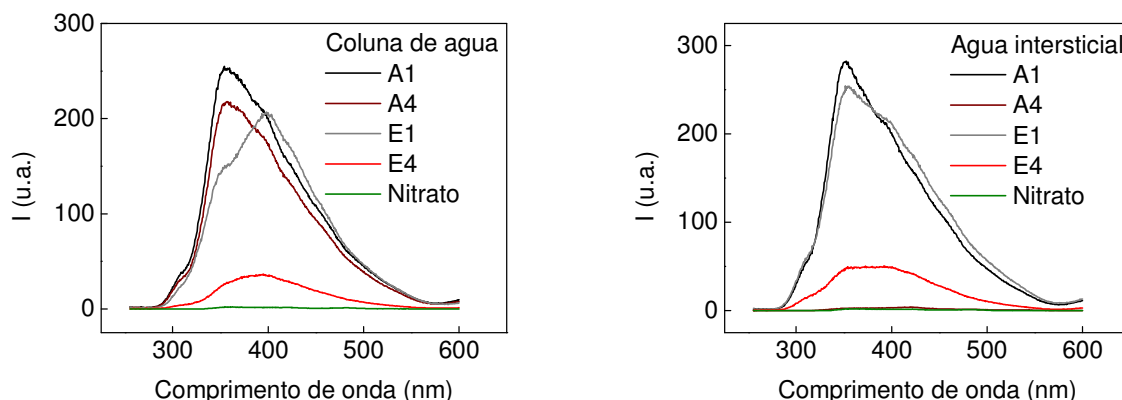


FIGURA 4.12 – Espectros de emissão com  $\lambda_{exc}=240$  nm de amostras de água de coluna e intersticiais dos sedimentos.

Os espectros apresentados a seguir foram obtidos com base nos estudos de LØNBORG et al. (2010). Na adequação para o presente trabalho, a emissão de aminoácidos aromáticos está em 350 nm com a excitação em 300 nm, já a emissão de SH está em 440 nm com excitação em 330 nm. A FIGURA 4.13 apresenta os espectros de emissão de águas de coluna e intersticiais com  $\lambda_{exc}=300$  nm. Os espectros dos controles tiveram os perfis muito semelhantes e por isso não são apresentados.

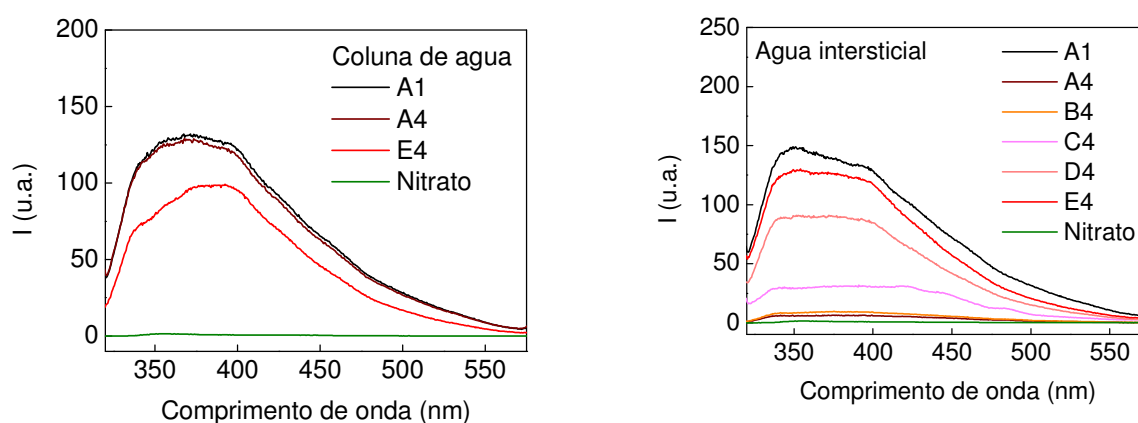


FIGURA 4.13 – Espectros com  $\lambda_{exc}=300$  nm de água de coluna e intersticiais.

Os espectros obtidos com excitação em 330 nm (FIGURA 4.14) mostraram que na água de coluna houve pequena diferença espectral entre os períodos e entre os controles e tratamentos. Já o espectro de água intersticial

indicou aumento da intensidade de fluorescência ao longo dos períodos nos microcosmos-tratamento.

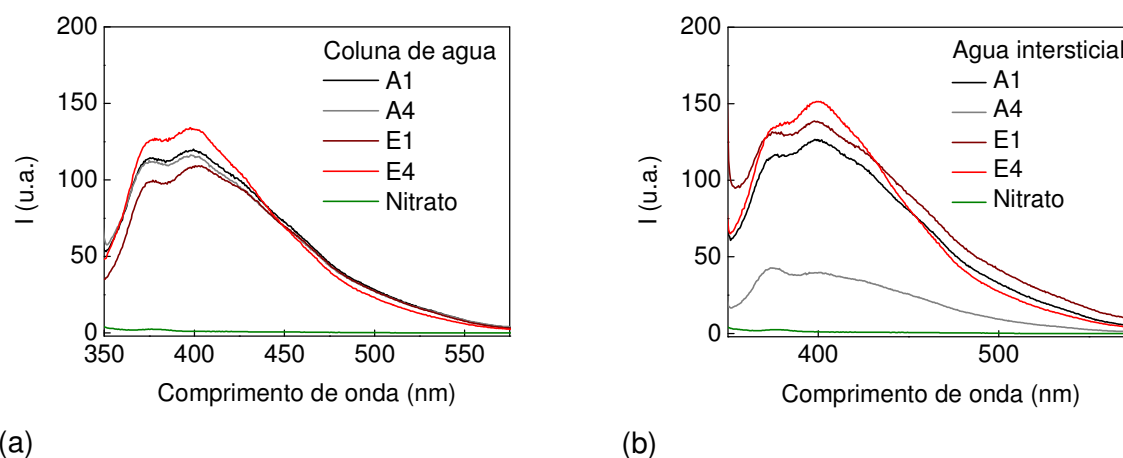


FIGURA 4.14 – Espectros com  $\lambda_{exc.} = 330$  nm de água de coluna e intersticiais.

Como os espectros da FIGURA 4.14 foram obtidos com excitação em 330 nm, que é o menos influenciado pela presença do nitrato entre os três parâmetros estudados, os resultados obtidos foram relacionados matematicamente. Foi calculada a diferença entre a emissão das amostras do microcosmo tratamento e do controle e o resultado dessa relação pode ser observado na FIGURA 4.15. Nota-se que há maior diferença, considerando a diferença nas escalas, nas amostras de água intersticial. Porém, tanto nas amostras de água de coluna d'água quanto das de água intersticial, houve alteração nas emissões próximas de 400 nm. Estas emissões em menores comprimentos de onda são atribuídas à matéria orgânica menos humificada, ou seja, esse tipo de material foi o mais influenciado pelo tratamento.

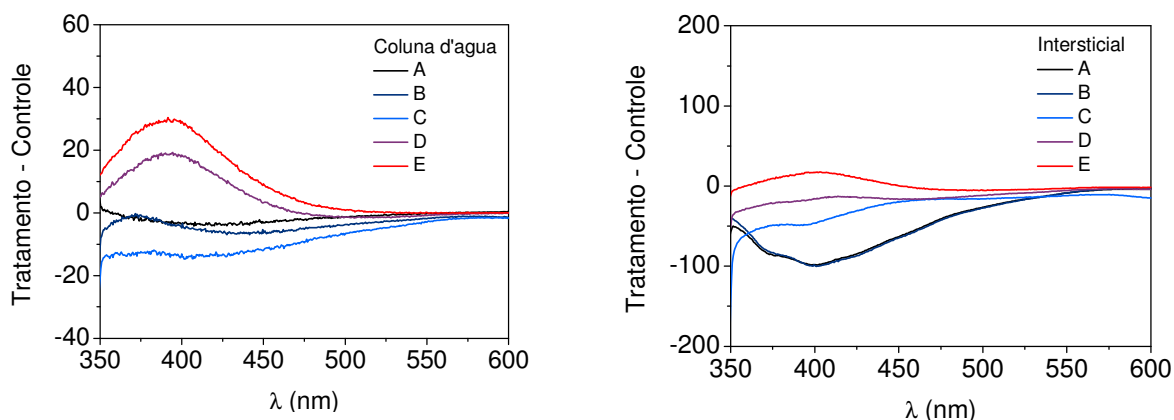


FIGURA 4.15 – Diferenças entre os espectros de amostras de microcosmos controle e tratamento.

Apesar dos resultados indicarem que há alteração, esta é menos intensa do que se esperava, uma vez que o tratamento empregado influencia diretamente na degradação da matéria orgânica. Uma alternativa para identificar mais nitidamente as alterações seria o fracionamento do material e análise por fluorescência ou elementar das frações. A análise das frações poderia indicar a mudança das proporções entre as frações dos diferentes períodos de incubação. Uma desvantagem em se realizar o fracionamento é que não se garante a integridade das moléculas, uma vez que a mudança brusca entre extremos de pH do meio pode levar a alguma alteração estrutural. Além disso, no caso de águas, a extração das substâncias húmicas que é necessária antes do fracionamento é feita com resina e, dependendo da concentração de SH nas águas, pode requisitar muitos litros de água até conseguir uma massa suficiente para o fracionamento e posterior análise, o que seria impraticável no caso de estudos em microcosmos.

### 4.3.3. Teor de Matéria Orgânica dos sedimentos

O teor de matéria orgânica lábil foi obtido por perda de massa na calcinação em 360 °C, já o teor de MO foi obtido com a temperatura de 500 °C.

Apesar da perda de massa em diferentes temperaturas ser uma ferramenta operacional para caracterizar os sedimentos e não fornecer informações acerca das propriedades químicas, ela pode ser usada como um indicativo de alterações na comparação entre as diferentes amostras. Isso não seria adequado,

por exemplo, com amostras de diferentes origens, em que os tipos dos materiais, orgânico e mineral, difeririam significativamente.

Os gráficos apresentados na FIGURA 4.16 mostram que aproximadamente metade da MO foi experimentalmente classificada como MOL, já que corresponde a massa perdida em 360°C. Isso indica uma grande carga orgânica de origem nos produtores primários autóctones (fitoplâncton e macrófitas aquáticas), que é liberada nos primeiros estágios de degradação das plantas aquáticas e que se constitui usualmente de compostos orgânicos simples e de grande valor energético. Observa-se, ainda na FIGURA 4.16, que ao se comparar os teores das amostras de microcosmos-controle com as de microcosmos-tratamento que não há alteração significativa entre as médias. Para certificar que a diferença não é significativa, foi realizada a análise estatística “Teste t de dados pareados”, que não apontou para a existência de diferenças significativas ( $p=0,05$ ).

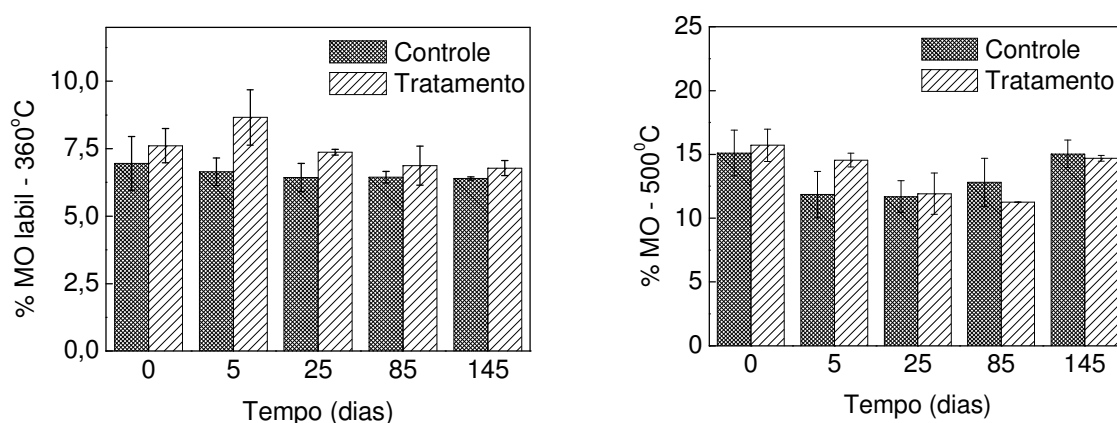


FIGURA 4.16 – Teores de MO e MO lábil nos sedimentos obtidos por perda de massa na calcinação.

Os teores de MO e MOL foram concordantes com os teores totais de carbono (FIGURA 4.16). Os teores de C entre os controles e tratamento nas análises totais também são muito próximos.



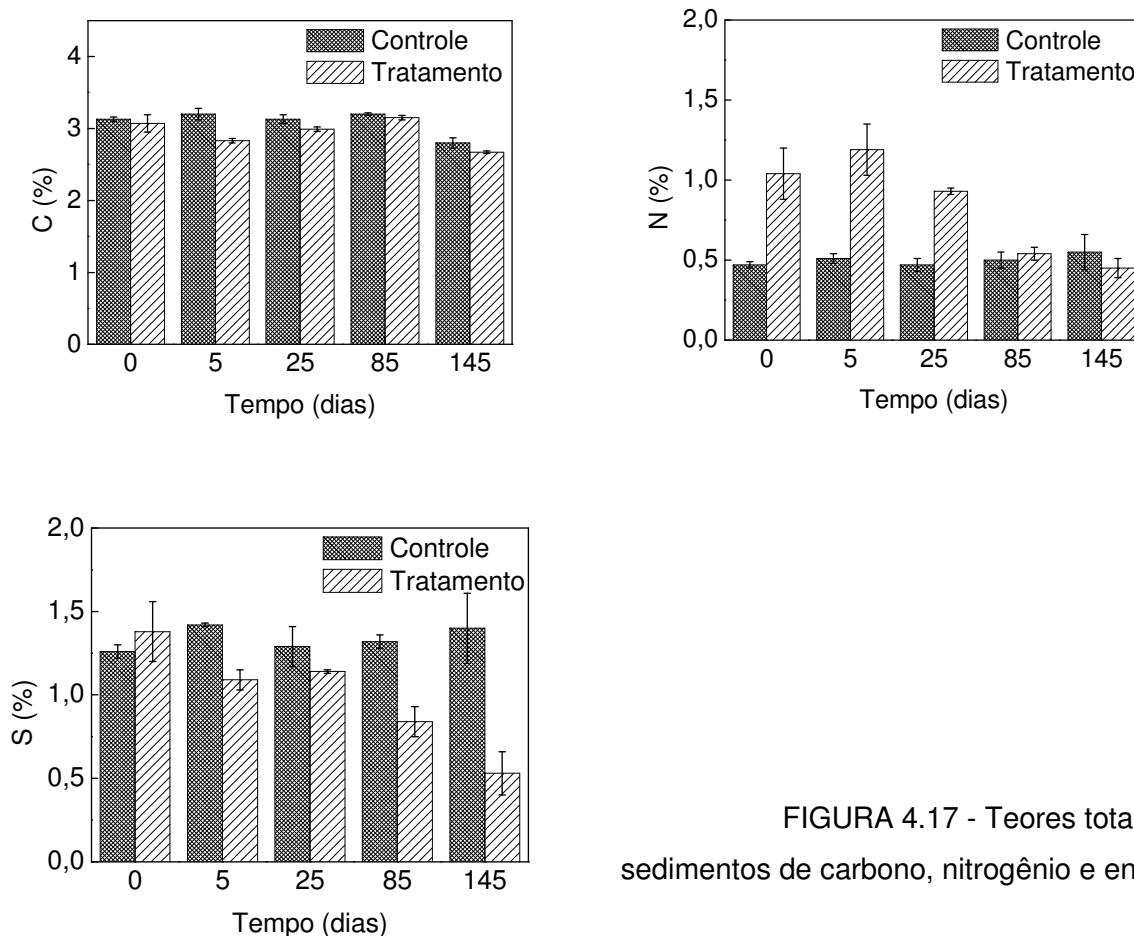


FIGURA 4.17 - Teores totais nos sedimentos de carbono, nitrogênio e enxofre.

O teor de N total (FIGURA 4.17) está relacionado com a concentração de espécies nitrogenadas na água intersticial, que apresentou decréscimo ao longo dos períodos. Já a concentração nas amostras de microcosmos-controle manteve-se constante. O teor de S total (FIGURA 4.17) está diretamente relacionado com o SVA (FIGURA 4.6). Ao longo dos períodos, o restabelecimento das condições oxidadas do meio levou a liberação do S na forma de sulfetos, ocasionando a formação de sulfetos metálicos para a água. Dessa forma, na análise elementar das amostras submetidas ao tratamento, houve uma diminuição da concentração do S nos sedimentos ao longo dos períodos.

#### 4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  obtidos de cada amostra foram muito semelhantes entre si. Os espectros ilustrados na FIGURA 4.18 correspondem ao

microcosmo-controle e ao microcosmo-tratamento do início e do fim do experimento, respectivamente.

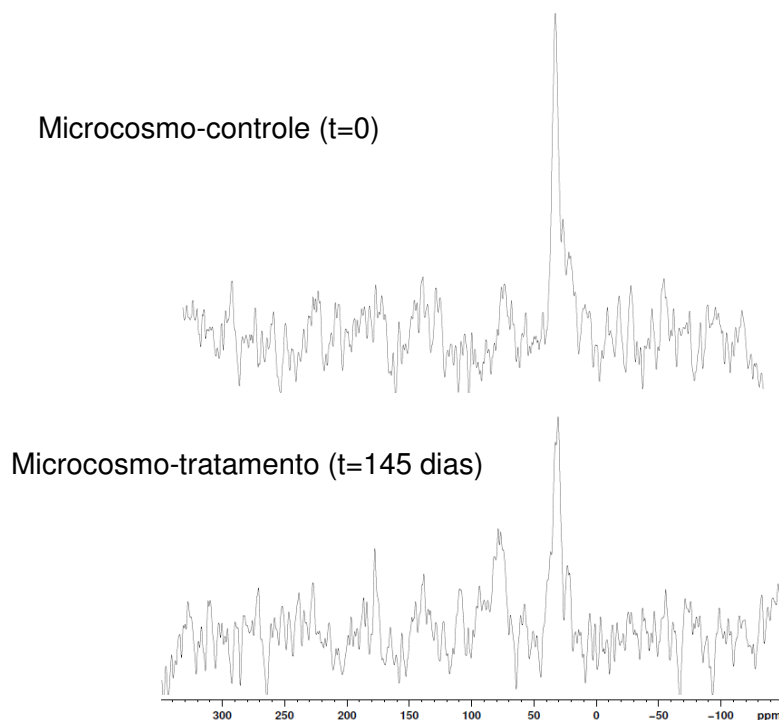


FIGURA 4.18 – Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de amostra de sedimento seco no início (microcosmo-controle) e ao final do experimento (microcosmo-tratamento).

O sinal entre 0 e 50 ppm representam a ressonância de carbonos alifáticos. Este sinal esteve presente em todos os espectros, tanto dos controles como dos tratamentos, em todos os períodos. Porém, nos microcosmos-tratamento a intensidade deste sinal apresentou-se menor do que nos respectivos controles.

A intensidade do sinal é relacionada com a concentração, o que permite inferências sobre a diminuição ou consumo de moléculas com carbonos alifáticos. Essas moléculas, de forma geral, apresentam uma estrutura mais simples e são mais fáceis de serem degradadas, em função de serem originadas, predominantemente a partir de material proveniente de macrófitas.

Outra alteração foi o aumento dos sinais próximos de 80 ppm e de 170 ppm, atribuídos a açúcares com grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos e aldeídos), e a carbonilas, respectivamente. As moléculas com estes grupamentos podem ser provenientes da degradação de outras moléculas mais complexas, como resultado do incremento da atividade microbiana.

É importante destacar esta análise indica os sinais das substâncias majoritárias presentes na amostras, característica que se deve à baixa abundância natural do  $^{13}\text{C}$ . Por isso, não foi possível identificar sinais de carbonos aromáticos, por exemplo, que seriam atribuídos às SH, devido à baixa concentração destas na amostra.

Uma forma de serem detectados os sinais das SH seria por meio do fracionamento, tal como realizado em outros estudos de SH com RMN- $^{13}\text{C}$  (CERLI et al. 2008; GOZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008). Porém, além da possibilidade de comprometer a integridade da amostra, a massa de sedimento utilizada para obtenção das SH é incompatível com estes experimentos realizados em microcosmos.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados de ensaios em escala de microcosmos com adição de nitrato aos sedimentos e águas eutrofizadas da represa Ibirité (Ibirité-Sarzedo, MG) relativos às alterações da matéria orgânica mostram por meio de fluorescência molecular que a mudança mais significativa entre os períodos incubação ocorreu na água intersticial, pois no período inicial nos microcosmos-tratamento há mais moléculas com maior aromaticidade e insaturações. O incremento da atividade microbiana, promovida pela adição de nitrato, sobre a matéria orgânica dos sedimentos, pode ter favorecido a liberação destas moléculas para a água intersticial, às quais foram consumidas com a evolução da incubação e, ao final da mesma, o tipo de fluoróforo presente nas amostras de microcosmos-controle, era semelhante às de microcosmos-tratamento.

A espectroscopia de absorção na região do UV-vis indicaram alterações nos perfis espectrais entre os microcosmos-controle e tratamento, sem identificar, no entanto, uma tendência uniforme ao longo do período do experimento de incubação.

As análises de teor de matéria orgânica nos sedimentos não mostraram alterações significativas entre os microcosmos-controle e tratamento. Porém, a análise elementar foi concordante com os resultados de SVA e de espécies nitrogenadas nas águas intersticiais, mostrando uma diminuição dos teores de enxofre e de nitrogênio.

As análises espectroscópicas na região do UV-visível e a análise elementar poderiam fornecer informações acerca de alterações nas proporções das frações húmicas, porém o fracionamento requer uma grande quantidade de amostra, o que não seria compatível com experimentos em microcosmos.

Os resultados de ensaios em escala de microcosmos com adição de nitrato aos sedimentos e águas eutrofizadas da represa Ibirité (Ibirité-Sarzedo, MG) indicam que houve, nos microcosmos-tratamento, um aumento do potencial redox do meio, quase completo abatimento dos sulfetos volatilizáveis por acidificação dos sedimentos e uma diminuição bastante expressiva na concentração do fósforo disponível. Tais características poderiam permitir, se este tratamento fosse feito em

escala real e se as fontes externas de fósforo fossem abatidas, o progressivo restabelecimento de um estado oligotrófico naquele ambiente aquático. Portanto, estritamente sob este ponto de vista, e dentro das características dos experimentos realizados, a tecnologia de remediação testada pode ser considerada uma boa alternativa à Represa Ibirité.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, H. E.; FU, G.; DENG, B. "Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for estimation of potential toxicity in aquatic sediments". *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**:1441, 1993.
- ANDERSEN, J. M. "Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment". *Water Research*. **16**: 1119, 1982.
- APHA, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 18a edição, Washington DC, 1992.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2a ed. Porto Alegre, Bookman Companie Editora, 2008. 622p.
- BARBOSA, F.A.R. Projeto Ibité. Padrões de estratificação térmica/química e suas implicações para a estrutura da comunidade bentônica, qualidade da água e conservação da Represa de Ibité - REGAP/Petrobrás, MG. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG. 2003. 64p.
- BERTONCINI, E. I.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N.; MATTIAZZO, M. E. "Fluorescence analysis of humic and fulvic acids from two Brazilian oxisols as affected by biosolid amendment". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **381**: 1281, 2005.
- 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.
- CBH –Paraopeba - Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba, <http://www.aguasdoparaopeba.org.br/>. Acesso: 16 de junho de 2010.
- CERLI, C.; CELI, L.; KAISER, K.; GUGGENBERGER, G.; JOHANSSON, M. B.; CIGNETTI, A.; ZANINI, E. "Changes in humic substances along an age sequence of Norway spruce stands planted on former agricultural land". *Organic Geochemistry*. **39**: 1269, 2008.

- CETESB-Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
[http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/glossario/glossario\\_p.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/glossario/glossario_p.asp). Acesso: 02 de abril de 2010.
- CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. "Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions". *Chemosphere*, **48**: 59, 2002.
- CONTE, P.; AGRETTO, A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. "Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washing of highly contaminated soils". *Environmental Pollution*. **135**: 515, 2005.
- CUNHA-SANTINHO, M.; BIANCHINI JUNIOR, I. "Humificação e mineralização de macrófitas aquáticas: uma revisão sobre esses processos". *Oecologia Brasiliensis*. **13** (4) : 665, 2009.
- FARIA, L. C. *Determinação condutimétrica de nitrato, nitrito, amônio e uréia em análise por injeção em fluxo e construção de um analisador automático*. Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, SP. 1992. Tese de doutorado, 91p.
- FEIBICKE, M. "Impact of nitrate addition on phosphorus availability in sediment and water column and on plankton biomass – experimental field study in the shallow Brackish Schlei fjord (western Baltic, Germany)" *Water, Air and Soil Pollution*. **99**: 445, 1997.
- FÖRSTNER, U.; APITZ, S. E. "Sediment remediation: U.S. focus on capping and monitored natural recovery". *Journal of Soils and Sediments* **7** (6): 351, 2007.
- FOY, R. H. "Suppression of phosphorous release from lake sediments by the addition of nitrate". *Water Research*. **20** (11): 1345, 1986.
- FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LUEDTKE, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B. "Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis". *Geochimica Cosmochimica Acta*, **43**: 1075, 1979.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; TORRADO, P. V.; COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L.; OTERO, X. L.; MILORI, D. M. B. P.; GOMES, F. H. "<sup>13</sup>C NMR and FTIR

- spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil". *Geoderma*. **146**:425, 2008.
- HEMOND, H. F.; LIN, K. "Nitrate supresses internal phosphorus loading in a eutrophic lake". *Water Research*. **44**: 3645, 2010.
- IHSS – International Humic Substances Society. <http://ihss.gatech.edu/ihss2/>  
Acesso: 25 de janeiro de 2010.
- JOHENGEN, T. "Standard operating procedures for determining total phosphorus, available phosphorus and biogenic silica concentration of Lake Michigan sediments and sediment trap material". *GLERD – SED NITRIENT*. **3**:307, 1996.
- JOSEPH, M. M.; KUMAR, C. S. R.; KUMAR, T. R. G.; RENJITH, K. R.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. "Biogeochemistry of surficial sediments in the intertidal systems of a tropical environment". *Chemistry and Ecology*. **24** (4): 247, 2008.
- KALBITZ, K.; GEYER, S.; GEYER, W. "A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances". *Chemosphere*. **40**: 1305, 2000.
- LEHTORANTA, J. EKHOLM, P.; PITKÄNEN, H. "Coastal eutrophication thresholds: a matter of sediment microbial process". *Ambio*. **38** (6): 303, 2009.
- LØNBORG, C.; ÁLVAREZ-SALGADO, X. A.; DAVIDSON, K.; MARTÍNEZ-GARCÍA, S.; TEIRA, E. "Assessing the microbial bioavailability and degradation rate constantes of dissolved organis matter by fluorecence spectroscopy in the coastal upwelling system of the Ría de Vigo". *Marine Chemistry*. **119**: 121, 2010.
- MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*. 4a edição, PWS Publishers, Monterey, California, 1984, 612p.
- MCAULIFFE, T.F.; LUKATELICH, R.J.; MCCOMB, A.J.; QIU, S. "Nitrate applications to control phosphorous release from sediments of a shallow eutrophic estuary: an experimental evaluation". *Marine Freshwater Research*, **49**: 463, 1998.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. "Humification degree of soil humic acids determined by fluorecence spectroscopy". *Soil Science*, **167** (11): 739, 2002.



- MOZETO, A.A., Projeto Ibité – Relatório No. 6 – Relatório Final. Parte I: Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes da represa do Ibité. Parte II: Origem e geocronologia de sedimentos da represa do Ibité (MG). Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. DQ-UFSCar. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2003. 116 p.
- MOZETO, A.A. Projeto Ibité – Aditivos de Recursos. Determinação da batimetria da represa Ibité e da vazão e cargas de nutrientes e metais/metaloídes dos cursos d'água afluentes-REGAP/Petrobras. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. DQ-UFSCar. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2004. 50p.
- MOZETO, A.A., Projeto Ibité, Fase II – Relatório nº 2 – Confirmação de Diagnóstico Ambiental da Represa Ibité Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. DQ-UFSCar. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2008. 87p.
- MURPHY, T. P.; LAWSON, A.; KUMAGAI, M.; BABIN, J. “Review of emerging issues in sediment treatment”. *Aquatic Ecosystem Health and Management*. **2**: 419, 1999.
- MURPHY, T.; MOLLER, A.; BROUWER, H. “In situ treatment of Hamilton Harbour sediment”. *Journal of Aquatic Ecosystem Health* **4**:195, 1995.
- PETROBRÁS [www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/refinarias/regap.asp](http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/refinarias/regap.asp). Acesso: 25 de janeiro de 2010.
- PINTO-COELHO, R. “Effects of eutrophication on seasonal patterns of mesozooplankton in a tropical reservoir: a 4-year study in Pampulha Lake, Brazil”. *Freshwater Biology*, **40**: 159, 1998.
- RIPL, W. “Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate – a new lake restoration method.” *Ambio*, **5**(3): 132, 1976.
- RULEY, 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.
- RULKENS, W. “Introduction to the treatment of polluted sediments”. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*.**4**:213, 2005.

- SCHAUSER, I.; CHORUS, I.; LEWANDOWSKI, J. "Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes". *Acta hydrochimica et hidrobiologica*. **34**: 325, 2006.
- SCHINDLER, D. W. "Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management". *Nature*. **184**:897. 1974.
- SENESI, N. "Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II – the fluorescence spectroscopy approach". *Analytica Chimica Acta*. **232**: 77, 1990.
- STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Compositions, Reactions*. Nova Iorque, John Wiley, 1994, 496 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3ª edição. John Wiley and Sons. 1996, 1022 p.
- SUTTON, R.; SPOSITO, G. "Molecular structure in soil humic substances: the new view". *Environmental Science & Technology*. **39**(23):9009, 2005.
- USEPA. *In situ and ex situ biodegradation technologies for remediation of contaminated sites*. Engineering Issues, EPA/625/R-06/015 Outubro 2006.
- VACCARI, D. A.; STROM, P. F.; ALLEMAN, J. E. *Environmental Biology for Engineers and Scientists*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006, 931 p.
- WANG, Q.; LI, Y.; WANG, Y. "Optimizing the weight loss-on-ignition methodology to quantify organic and carbonate carbon of sediments from diverse sources". *Environmental Monitoring and Assessment*. Publicação eletrônica, 2010.
- YAMADA, T. M. *Avaliação da qualidade e remediação dos sedimentos da Represa Ibirité, MG*. São Carlos, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2010. Tese de doutorado (em andamento).
- ZSOLNAY, A.; BAIGER, E.; M. JIMENEZ; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. "Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying". *Chemosphere*, **38**: 45, 1999.