

Eixo Temático ET-08-012 - Poluição Ambiental

## **ADSORÇÃO DE FÓSFORO REATIVO DISSOLVIDO PELO SEDIMENTO SECO DE UM RESERVATÓRIO DA REGIÃO SEMIÁRIDA TROPICAL**

Jéssica Nayara de Carvalho Leite, Alana Jade Lima Bezerra, Vanessa Becker

Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária

### **RESUMO**

Uma vez introduzido nos ecossistemas aquáticos, parte do fósforo, seja em forma particulada ou dissolvida, é acumulado nos sedimentos, que passam então a atuar como possíveis fontes desse nutriente, por meio da liberação do mesmo para a coluna d'água por processos químicos, físicos e biológicos na interface água-sedimento. Assim, é importante entender a dinâmica do fósforo na interface água-sedimento para subsidiar pesquisas em restauração de corpos hídricos eutrofizados. Quando em situações de baixo volume, grande parte do sedimento de um lago ou reservatório passa a estar seco, e é importante considerar a capacidade de um sedimento reinundado de adsorver o fósforo, amortecendo altas concentrações deste nutriente em uma situação de chegada de novas águas em um corpo hídrico. Na região semiárida tropical é comum encontrar reservatórios eutróficos ou hipereutróficos, bem como é frequente a situação de volume morto ou de esgotamento hídrico em alguns reservatórios, os quais podem permanecer secos por meses ou até mesmo anos, expondo o sedimento durante longos períodos. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi quantificar a capacidade de adsorção do sedimento seco de um reservatório localizado no semiárido brasileiro. Os ensaios foram conduzidos com amostras de sedimento seco do reservatório Dourado, inseridos em tubos Falcon com soluções de  $PO_4$  de diferentes concentrações. Foi avaliada a capacidade de adsorção de fósforo reativo dissolvido (SRP) de cada amostra. Em geral, a adsorção das amostras aumentou proporcionalmente à concentração inicial de SRP dos seus respectivos sobrenadantes, como esperado, devido ao maior gradiente de concentração e à consequente tendência para o equilíbrio químico. Entretanto, observa-se que, nos menores valores da concentração final do sobrenadante dos tubos ( $C_e$ ), as quantidades de SRP adsorvidas ( $Q$ ) foram negativas, indicando que houve, assim, liberação de SRP e não retenção para tais valores de  $C_e$ . Dentre as amostras em que houve adsorção, a média de redução de SRP no  $C_e$  foi de 15,5% em relação ao  $C_0$ . Assim, observou-se que o sedimento de Dourado tem potencial de adsorção de SRP. O potencial de adsorção pode ser melhorado por meio da adição de produtos que aumentem tal propriedade, o que pode ser aplicado ao sedimento de Dourado em vistas de diminuir a fertilização interna e a consequente intensificação de um processo de eutrofização.

**Palavras-chave:** Eutrofização; Reservatórios tropicais; Capacidade de adsorção; Restauração.

### **INTRODUÇÃO**

O fósforo é um nutriente essencial para a produção primária em ecossistemas aquáticos. Quando em altas concentrações, causa a eutrofização do ambiente, provocando alterações na biodiversidade e a degradação da qualidade da água (DODDS et al., 2009; SCHINDLER, 2012). Uma das consequências da eutrofização são as florações fitoplanctônicas, com destaque para as cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas, o que traz prejuízos ecológicos e socioeconômicos (SMITH; SCHINDLER, 2009).

Uma vez introduzido nos ecossistemas aquáticos, seja em forma particulada ou dissolvida, parte do fósforo é acumulado nos sedimentos, que passam então a atuar como possíveis fontes desse nutriente, por meio da liberação do mesmo para a coluna d'água por processos químicos, físicos e biológicos na interface água-sedimento (SØNDERGAARD,

2003). Dessa forma, a redução das fontes externas de fósforo pode não ser suficiente para o controle da eutrofização, diante do potencial de carga interna do sistema (MARSDEN, 1989; VAN DER MOLEN; BOERS, 1994; GRANÉLI, 1999), fenômeno conhecido como fertilização interna. Assim, é importante entender a dinâmica do fósforo na interface água-sedimento para subsidiar pesquisas em restauração de corpos hídricos eutrofizados. Nas últimas décadas, muitas técnicas de restauração de lagos vêm sendo desenvolvidas, testadas e aplicadas a fim de reduzir as cargas internas de fósforo (WELCH et al., 1999; SONDEGAARD et al., 2000; PERKINS et al., 2001), como técnicas físicas e químicas. Dentre as técnicas químicas, existem métodos que visam melhorar a capacidade de adsorção já presente no sedimento ou de adicionar elementos a este sedimento.

Quando em situações de baixo volume, grande parte do sedimento de um lago ou reservatório passa a estar seco. Quando chegam novas águas, espera-se que elas possuam baixa concentração de fósforo dissolvido e que, por diferença de gradiente de concentração e por diversos processos físico-químicos, o sedimento libere parte do fósforo estocado para a coluna d'água (XIAO et al., 2012; DIETER et al., 2015). Contudo, deve-se considerar a possibilidade de que, a depender das condições do ambiente, as novas águas já venham com altas concentrações de fósforo pelo carreamento da bacia de drenagem. Dessa forma, a princípio, considera-se que o nutriente deve ser assimilado pelos produtores primários e contribuir para o aumento da biomassa fitoplanctônica. Entretanto, é importante considerar a capacidade do sedimento recém inundado de adsorver o fósforo (SONDERGAARD et al., 2001), amortecendo as altas concentrações deste nutriente em uma situação de chegada de novas águas em um corpo hídrico.

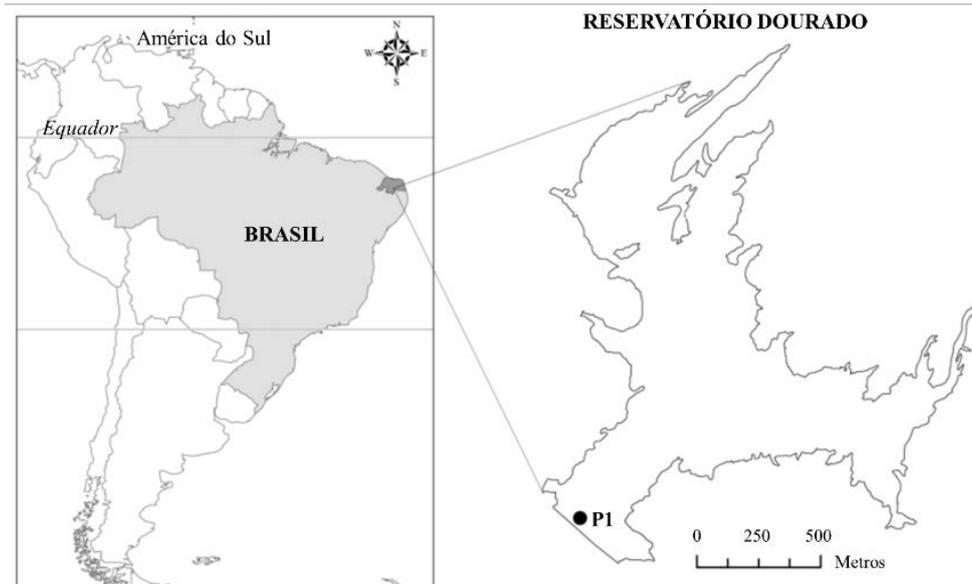
Algumas regiões são mais propícias a sofrer com baixa quantidade e qualidade da água, como o semiárido brasileiro, região caracterizada por altas taxas de evaporação e balanço hídrico negativo, com chuvas concentradas em curto período do ano. Nessa região, os reservatórios têm maior tempo de retenção, causando maior concentração de nutrientes e consequentemente alta biomassa algal (BARBOSA et al., 2012) e, também, os baixos volumes de águas acabam por deixar os sedimentos mais propícios à ação do vento, o que pode ressuspender fósforo para a coluna d'água. Ainda, os reservatórios da região semiárida em sua maioria recebem aportes externos de nutrientes, especialmente advindos de atividades de pecuária e da agricultura, decorrentes de carência de medidas sustentáveis de uso e ocupação do solo na bacia de drenagem (MESQUITA, 2009; CHELLAPPA et al., 2009). Assim, na região é comum encontrar reservatórios eutróficos ou hipereutróficos com recorrentes florações de cianobactérias (PANOSSO et al., 2007; MEDEIROS et al., 2015; COSTA et al., 2016). Nessa região, é frequente a situação de volume morto ou de esgotamento hídrico em alguns reservatórios, os quais podem permanecer secos por meses ou até mesmo anos, expondo o sedimento durante longos períodos.

Diante disso, o objetivo deste trabalho é quantificar a capacidade de adsorção do sedimento seco de um reservatório localizado na região semiárida tropical.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Local de estudo**

Dourado (DOU) (Figura 1) é um reservatório raso localizado no município de Currais Novos, Rio Grande do Norte, Brasil. A região está inserida em clima tropical semiárido BS'h' (tipo estepe) (ALVARES et al., 2014), com chuvas concentradas de fevereiro a maio e alta variabilidade interanual (ANA, 2016). O reservatório faz parte da bacia do Rio Piranhas-Açu e é utilizado para fins de abastecimento público, pesca, irrigação, dessedentação de animais e recreação. O açude tem profundidade máxima de 10 m e capacidade de armazenamento de 10.321.600 m<sup>3</sup> (SEMARH, 2001).



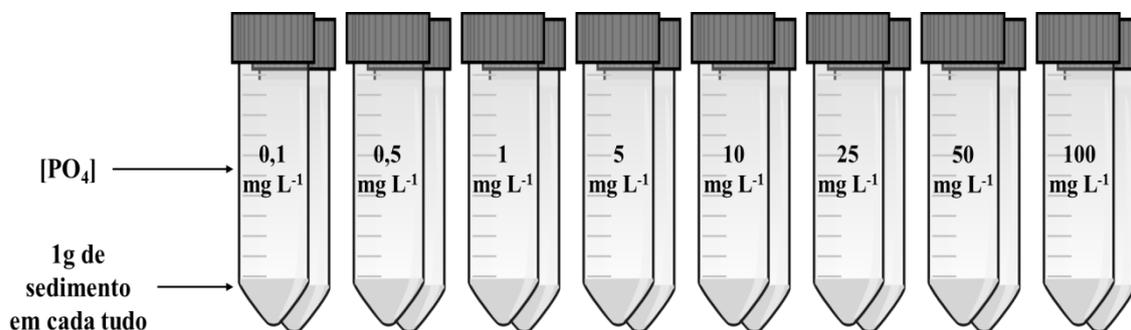
**Figura 1.** Localização geográfica do reservatório Dourado. P1: Ponto de coleta das amostras.

#### Amostragem do sedimento

A amostra de sedimento foi coletada no ponto mais profundo do reservatório, próximo ao barramento (Figura 1). Na coleta foi utilizado um amostrador de sedimento *Kajac* manual, com 50 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro. O *core* da amostra de sedimento foi seccionado in situ na faixa de profundidade de 2 cm, sendo acondicionada em um recipiente de polietileno. O recipiente com o sedimento foi mantido resfriado durante o transporte e, no laboratório, foi congelado até o início dos experimentos.

#### Delineamento experimental

Os ensaios foram conduzidos com oito amostras 1g do sedimento seco, cada uma sendo inserida em uma solução de 50 ml de  $PO_4$  de diferentes concentrações (0,1, 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 e 100  $mg L^{-1}$ , respectivamente), em tubos Falcon de 50 ml (Figura 2). Todo o ensaio foi realizado com réplicas. Os tubos foram deixados durante 24 horas em um agitador automático, sob rotação de 120 r.p.m. e temperatura ambiente de 21°C. Antes da análise, as amostras foram submetidas à centrifugação com rotação de 4000 r.p.m. durante 10 minutos. Em seguida, os sobrenadantes das amostras foram filtrados em membrana de 0.45  $\mu m$  para a análise de fósforo reativo dissolvido [SRP] (MURPHEY; RILLEY, 1962).



**Figura 2.** Delineamento experimental. Foram 8 amostras de 1g do sedimento seco, cada uma sendo inserida em uma solução de 50 ml de  $PO_4$  de diferentes concentrações (0,1, 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 e 100  $mg L^{-1}$ , respectivamente), em tubos Falcon de 50 ml. Os ensaios foram conduzidos em réplicas.

### Cálculo de adsorção de fósforo

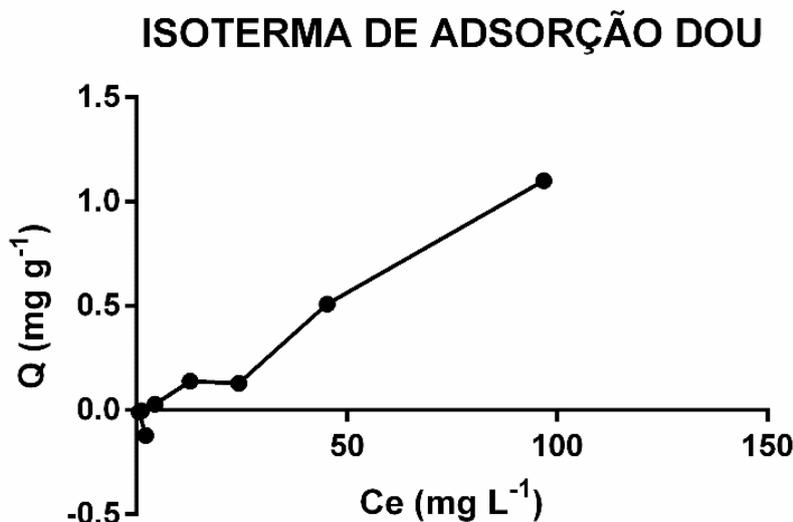
Para quantificar a quantidade de fósforo adsorvida pelas amostras do sedimento seco ( $Q$ , em  $\text{mg g}^{-1}$ ), foi analisada a concentração de fósforo final de cada sobrenadante dos tubos ( $C_e$ , em  $\text{mg L}^{-1}$ ) e subtraída da concentração inicial das respectivas soluções de  $\text{PO}_4$  ( $C_o$ , em  $\text{mg L}^{-1}$ ), e o resultado foi dividido pela massa de sedimento seco ( $M$ , em g) e multiplicado pelo volume da solução de  $\text{PO}_4$  ( $V$ , em L), como observado na Equação 1.

Equação 1. Determinação da quantidade de SRP adsorvida pelo sedimento seco.

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$$

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo, avaliamos a capacidade de adsorção de SRP do sedimento seco do reservatório Dourado sob soluções com diferentes concentrações de  $\text{PO}_4$ . Os resultados podem ser observados na isoterma de adsorção (Figura 3). A adsorção das amostras de sedimento seco aumentou à medida em que aumentou a concentração inicial de SRP dos sobrenadantes, como esperado, devido ao maior gradiente de concentração e à conseqüente tendência para o equilíbrio químico (Figura 3). Entretanto, observa-se que, nos menores valores da concentração final do sobrenadante dos tubos ( $C_e$ ), as quantidades de SRP adsorvidas ( $Q$ ) indicam que houve, liberação e não retenção para tais valores de  $C_e$ . Dentre as amostras em que houve adsorção, e média de redução de SRP no  $C_e$  foi de 15,5% em relação ao  $C_o$ .



**Figura 3.** Isoterma de adsorção de fósforo para o sedimento seco de Dourado.  $Q$  representa a quantidade de SRP adsorvida, em miligramas por grama, e  $C_e$  representa a concentração de SRP na água intersticial dos tubos após o período de agitação, em miligramas por litro.

Assim, observou-se que o sedimento de Dourado tem potencial de adsorção de SRP. O potencial de adsorção pode ser melhorado por meio da adição de produtos que aumentem tal propriedade (LÜRLING et al., 2012; DOUGLAS et al., 2016; NOYMA et al., 2016), o que pode ser aplicado ao sedimento de Dourado em vistas de diminuir a fertilização interna e a conseqüente intensificação de um processo de eutrofização.

É importante observar que o potencial de adsorção de determinado sedimento depende de fatores como, por exemplo, o pH (GEELHOED et al., 1997), condições de anoxia (SMOLDERS et al., 2006), condições de salinidade e presença de ácidos húmicos, logo, a depender de fatores como estes, pode haver maior ou menor tendência de liberação de fósforo

para a coluna d'água. Assim, torna-se necessário um estudo mais aprofundado que envolvam estes aspectos, bem como a análise do tipo de argila do sedimento (WANG et al., 2009; MUCCI et al., 2018) e das espécies de fósforo presentes nas frações do sedimento (PALUDAN; JENSEN, 1995; WANG et al., 2013; CAVALCANTE et al., 2018). Ainda, a capacidade de adsorção também depende das características dos sedimentos, como os conteúdos de ferro, alumínio, cálcio, matéria orgânica e a razão fósforo/metais. Alguns estudos apontam que os metais contidos nos sedimentos são a principal fator que determina sua capacidade de adsorção (BRINKMAN, 1993).

Mesmo diante do estudo de técnicas químicas para o controle da eutrofização, é de grande importância o manejo da bacia de drenagem e do sedimento seco de um reservatório para que se evite entrada externas de nutrientes bem como a propensão à fertilização interna diante de um quadro de liberação de fósforo na interface água-sedimento.

## CONCLUSÕES

Os ensaios demonstraram que o sedimento do reservatório Dourado possui potencial de adsorção de fósforo. Os resultados evidenciam que, em geral, quanto maior a concentração de SRP inicial, maior foi a concentração de SRP adsorvida. Entretanto, para Dourado, seria interessante o uso de produtos que venham a aumentar o potencial de adsorção.

## REFERÊNCIAS

- ANA - Agência Nacional de Águas. **Plano de Recursos Hídricos Piancó-Piranhas-Açu**. Resumo Executivo. Brasília: 2016.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; MORAES, G., LEONARDO, J.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- BARBOSA, J.E.D.L.; MEDEIROS, E.S.F.; BRASIL, J.; CORDEIRO, R.D.S.; CRISPIM, N.C.B.; SILVA, G.H.G.D. Aquatic systems in semi-arid Brazil: Limnology and management. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v.24, n.1, p.103-118, 2012.
- CAVALCANTE, H.; ARAÚJO, F.; NOYMA, N. P.; BECKER, V. Phosphorus fractionation in sediments of tropical semiarid reservoirs. **Science of the Total Environment**, 619-620, 1022-1029, 2018.
- CHELLAPPA, N.T.; CHELLAPPA, S.L.; CHELLAPPA, S. Harmful phytoplankton blooms and fish mortality in a eutrophicated reservoir of northeast Brazil. **Brazilian archives of Biology and technology**, v.51, n.4, p. 633-641, 2008.
- COSTA, M. R. A.; ATTAYDE, J. L.; BECKER, V. Effects of water level reduction on the dynamics of phytoplankton functional groups in tropical semi-arid shallow lakes. **Hydrobiologia**, p. 1-15, 2008.
- DIETER, D.; HERZOG, C.; HUPFER, M. Effects of drying on phosphorus uptake in re-flooded lake sediments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 17065-17081, 2015.
- DODDS, W. K.; BOUSKA, W. W.; EITZMANN, J. L.; PILGER, T. J.; PITTS, K. L.; RILEY, A. J.; THORNBRUGH, D. J. Eutrophication of US freshwaters: analysis of potential economic damages. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 1, p. 12-19, 2008.
- DOUGLAS, G.B.; HAMILTON, D.P.; ROBB, M.S.; PAN, G.; SPEARS, B.M.; LURLING, M. Guiding principles for the development and application of solid-phase phosphorus adsorbents for freshwater ecosystems. **Aquat. Ecol.**, 2016.
- GEELHOED, J.S.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 61, p. 2389-2396, 1997.
- GRANÉLI, W. Internal phosphorus loading in Lake Ringsjön. Nutrient Reduction and Biomanipulation as Tools to Improve Water Quality: The Lake Ringsjön Story, pp. 19-26. **Springer Netherlands**, 1999.

- LÜRLING, M.; VAN OOSTERHOUT, F. Case study on the efficacy of a lanthanumenriched clay (Phoslock®) in controlling eutrophication in Lake Het Groene Eiland (The Netherlands). **Hydrobiologia** v. 710, p. 253-263, 2012.
- MARSDEN, M. W. Lake Restoration by reducing external phosphorus loading: the influence of sediment phosphorus release. **Freshwater Biology**, v. 21, p.139-162, 1989.
- MEDEIROS, L. C.; MATTOS, A.; LÜRLING, M.; BECKER, V. Is the future blue-green or brown? The effects of extreme events on phytoplankton dynamics in a semi-arid man-made lake. **Aquatic Ecology**, v. 49, n. 3, p. 293-307, 2015.
- MESQUITA, T. D. P. N. Eutrofização e capacidade de carga de fósforo de seis reservatórios a bacia do Rio Seridó, região semi-árida do Estado do RN. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Bioecologia Aquática, 2009.
- MUCCI, M.; MALIACA, V.; NOYMA, N. P.; MARINHO, M. M.; LÜRLING, M. Assessment of possible solid-phase phosphate sorbents to mitigate eutrophication: Influence of pH and anoxia. **Science of the Total Environment**, 619-620, 1431-1440, 2018.
- MURPHY, J.; RILEY, J. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.
- NOYMA, N.P.; MAGALHÃES, L.; FURTADO, L.L.; MUCCI, M.; VAN OOSTERHOUT, F.; HUSZAR, V.L.M.; MARINHO, M.M.; LÜRLING, M. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. **Water Res.**, p. 1-13, 2016.
- PALUDAN, C.; JENSEN, H. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: Significance of humic acids. **Wetlands**, v. 15, n. 4, p. 365-373, 1995.
- PANOSSO, R. F.; COSTA, I. S.; SOUZA, N. R.; ATTAYDE, J. L.; SOUZA CUNHA, S. R.; COSTA, F.; GOMES, F. Cianobactérias e cianotoxinas em reservatórios do estado do rio grande do norte e o potencial controle das florações pela tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*). **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 3, p. 433-449, 2007.
- PERKINS, R.G.; UNDERWOOD, G.J.C. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in a eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. **Water Res.**, v. 35, p. 1399-1406, 2001.
- SEMARH - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte (2014). Disponível em: <<http://www.semarh.rn.gov.br>>. Acesso em: 20 nov. 2017.
- SCHINDLER, D.W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Proceedings of the Royal Society**, v. 279, p. 4322-4333, 2012.
- SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends in Ecology & Evolution**, v. 24, p. 201-207, 2009.
- SMOLDERS, A.J.P., LAMERS, L.P.M., LUCASSEN, E.C.H.E.T., VAN DER VELDE, G., ROELOFS, J.G.M. (2006). Internal eutrophication: how it works and what to do about it—a review. **Chem. Ecol.** 22:93–111. <https://doi.org/10.1080/02757540600579730>.
- SØNDERGAARD, M.; JEPPESEN, E.; JENSEN, J.P. Hypolimnetic nitrate treatment to reduce internal phosphorus loading in a stratified lake. **Lakes Reserv. Manage.**, v. 16, p. 195-204, 2000.
- SØNDERGAARD, M.; JENSEN, P.J.; JEPPESEN, E. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes. **ScientificWorldJournal**, v. 1, p. 427-442, 2001.
- SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; JEPPESEN, E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. **Hydrobiologia**, v. 506, n. 1/3, p. 135-145, 2003.
- VAN DER MOLEN, D. T.; BOERS, P. C. N. Influence of internal loading on phosphorus concentration in shallow lakes before and after reduction of the external loading. **Hydrobiologia**, v. 275/276, p. 379-389, 1994.
- XIAO, W. J.; SONG, C. L.; CAO, X. Y.; ZHOU, Y. Y. Effects of air-drying on phosphorus sorption in shallow lake sediment, China. 2012.

WANG, Y.; SHEN, Z.; NIU, J.; LIU, R. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 92-98, 2009.

WELCH, E. B.; COOKE, G.D. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum. **Lake Reserv. Manage.**, v. 15, p. 5-27, 1999.