

Artigo

Fracionamento Geoquímico do Fósforo em Água e Sedimentos do Rio Corrente, Bacia hidrográfica do Parnaíba/PI

Paula Filho, F. J.;* de Moura, M. C. S.; Marins, R. V.

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (6), 623-640. Data de publicação na Web: 7 de novembro de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

Phosphorus Geochemical Fractioning in Water and Sediment from Corrente River, Catchment, Parnaíba/PI

Abstract: Phosphorus (P) is an essential element for all forms of life, among the various naturally occurring P species, orthophosphate (PO_4^{3-}) corresponds to the more available species to autotrophs. Excess P concentrations from anthropogenic sources may trigger eutrophication in lakes, ponds, streams and headwaters of estuarine systems. In this study, different P fractions in water and in surface sediments were determined in samples collected in the Current River watershed Parnaíba/PI, in order to access the potential of sediments to contribute to P concentrations in the water column and its export downstream. In water, we measured total P (TP_w), total dissolved P (TDP), particulate P (PP), dissolved inorganic P (DIP) and dissolved organic P (DOP), whereas in sediments we determined total P (TP), total inorganic P (TIP) and organic P (TOP). Particulate P is the dominant fraction in river transport, corresponding to an average of 78% of TP_w , whereas in sediment the organic P fraction predominates, accounting for 53% of the total P content in this compartment.

Keywords: Nutrients; hydrochemistry; multivariate analysis.

Resumo

O Fósforo (P) é um elemento essencial para todas as formas de vida e o ortofosfato (PO_4^{3-}) corresponde a forma mais disponível do nutriente para assimilação de organismos autotróficos. Concentrações excessivas de P a partir de fontes pontuais e/ou difusas podem causar a eutrofização da água em lagos, represas, riachos e cabeceiras dos sistemas estuarinos. Neste estudo diferentes frações de fósforo na água e em sedimentos superficiais foram determinadas em amostras coletadas em fevereiro de 2010 no rio Corrente dos Matões na região hidrográfica do Parnaíba/PI, com vistas a acessar o potencial dos sedimentos em contribuir para as concentrações de fósforo na coluna d'água do rio e sua exportação para bacias a jusante. Na água foram medidas as concentrações de fósforo total (PT_w), fósforo total dissolvido (PTD), fósforo particulado (PP), inorgânico dissolvido (PID) e orgânico dissolvido, já nos sedimentos foram determinadas as frações total (PT), inorgânica total (PIT) e orgânica. A forma particulada é a preferencial no transporte aquático, correspondendo em média a 78% do PT_w , enquanto que nos sedimentos predominou a fração orgânica, perfazendo 53% do conteúdo total de P neste compartimento.

Palavras-chave: nutrientes; hidroquímica; análise multivariada.

* Universidade Federal do Piauí, Campus Cinobelina Elvas, Rod. BR 135, Km 03, Planalto Horizonte, CEP 60900-000, Bom Jesus-PI, Brasil.

✉ franciscojose@ufpi.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20120048](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120048)

Fracionamento Geoquímico do Fósforo em Água e Sedimentos do Rio Corrente, Bacia hidrográfica do Parnaíba/PI

Francisco José de Paula Filho,^{*,a} Marcio Cleto S. de Moura,^a Rozane V. Marins^b

^a Universidade Federal do Piauí, Campus Cinobelina Elvas, Rod. BR 135, Km 03, Planalto Horizonte, CEP 60900-000, Bom Jesus-PI, Brasil.

^b Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Av. da Abolição, 3207, Meireles, CEP 60165-081, Fortaleza-CE, Brasil.

* franciscojose@ufpi.edu.br

Recebido em 20 de dezembro de 2011. Aceito para publicação em 3 de setembro de 2012

1. Introdução

2. Materiais e métodos

2.1. Área de estudo

2.2. Amostragem

2.3. Variáveis hidroquímicas e determinação dos carreadores geoquímicos

2.4. Frações do fósforo na água e sedimentos

2.5. Avaliação estatística dos dados gerados

3. Resultados e discussão

3.1. Propriedades hidroquímicas

3.2. Frações de P na água

3.3. Carreadores geoquímicos nos sedimentos

3.4. Frações de P nos sedimentos

3.5. Análise estatística dos dados

4. Considerações finais

1. Introdução

Os rios são a principal via de contaminação de áreas costeiras e estuarinas por poluentes gerados no continente.¹ O movimento unidirecional no sentido da foz, além de suas características hidroquímicas, que podem variar sazonalmente, levam aos

oceanos uma composição química de materiais, que por sua vez irão depender de vários fatores naturais envolvendo principalmente os aspectos geológicos, topográficos, hidrológicos e biológicos, além é claro das contribuições antrópicas de toda a bacia de drenagem.²

Nas últimas décadas, a introdução de contaminantes químicos como nutrientes,

metais traço e compostos xenobióticos nos ecossistemas aquáticos tem aumentado de forma alarmante, como resultado da ação humana sobre o meio ambiente.² Os reflexos desta afirmativa são particularmente dramáticos em áreas com notório déficit hídrico, como a do semiárido do Nordeste brasileiro. Nesta região, em particular, a preservação e o correto gerenciamento dos recursos hídricos, compreende uma dimensão fundamental para o adequado suporte das condições de vida das populações e para a manutenção das atividades econômicas instaladas.³

Modificações no uso e na ocupação do solo de uma bacia de drenagem influenciam diretamente a qualidade química das águas superficiais e sedimentos, seja pela disposição inadequada de resíduos sólidos, ou pelo lançamento de cargas orgânicas ricas em nutrientes de efluentes domésticos, urbanos ou industriais. Ou, ainda, carreados pela lixiviação dos solos em áreas rurais, onde o uso de fertilizantes e pesticidas foi intensificado. O fato é que atualmente para algumas espécies químicas como o fósforo, as emissões de origem antropogênica superam os valores naturais, visto que este é um elemento presente de forma ubíqua em vários efluentes de atividades humanas.⁴

Não obstante, em ambientes ecologicamente frágeis, como no semiárido, o uso de práticas inadequadas no manejo do solo, com intensa remobilização, pode promover desequilíbrio aumentando as taxas de erosão e conseqüentemente incrementando a transferência de materiais alóctones para os rios e em seu continuum para a Zona Costeira.⁵ Os efeitos deletérios ocasionados pelo aporte de poluentes comprometem a qualidade ambiental dos corpos hídricos, tornando necessário o uso de indicadores e/ou índices para avaliação dessas alterações.

Dentre estes, o fósforo (P) é considerado por vários autores como um excelente traçador das contribuições antropogênicas para os corpos aquáticos, além de ser apontado como fator chave no processo de eutrofização das águas doces.^{6,7}

Em particular, os sistemas lóticos são sensíveis ao excesso do nutriente que é introduzido em suas bacias de drenagem a partir dos diferentes usos da terra.^{8,9} O crescimento intenso de algas planctônicas e bentônicas, modificação na estrutura das comunidades e depreciação das funções do ecossistema, são efeitos ocasionados pelo aporte excessivo do fósforo.¹⁰ Relações empíricas entre a carga e concentração de fósforo e produção de biomassa são normalmente baseadas nas concentrações de fósforo total na água (PT_a) para reportar o fenômeno de eutrofização.¹¹

Nos últimos anos o avanço na legislação permitiu um maior controle das fontes pontuais de poluição por fósforo ao compararmos com a contribuição das fontes difusas, principalmente a partir de áreas agrícolas.^{12,13}

Em termos da Região Hidrográfica do Parnaíba e suas sub-bacias, apesar da importância regional, pouco se conhece sobre os aportes de compostos fosfatados, em suas formas inorgânicas e orgânicas que possam ser utilizadas para estimativas do potencial de fertilização do rio para manutenção da produção primária e na avaliação do potencial de contaminação antrópica da bacia para a Zona Costeira.^{14,15}

De forma semelhante, são incipientes as informações quanto à biogeoquímica do P em suas águas e sedimentos. Neste contexto, pesquisas foram realizadas na bacia superior do rio Parnaíba, tendo como foco determinar as concentrações e os aportes de P a partir das bacias de menor porte, como a microbacia do rio Corrente dos Matões.¹⁶ Estas constituem ambientes de nascedouros das fontes hídricas da região Hidrográfica do Parnaíba e alimentam os cursos d'água que formam a rede hídrica local e regional, configurando-se como o "berço das águas" do rio Parnaíba.¹⁵

O presente estudo tem como objetivo determinar a variabilidade espacial nas concentrações das diferentes frações de P em água e nos sedimentos superficiais ao longo do gradiente biogeoquímico do rio

Corrente dos Matões, em relação às variáveis hidroquímicas, matéria orgânica, ferro, alumínio e granulometria dos sedimentos. Este estudo permitirá avaliar o papel potencial do nutriente do sedimento para a crescente contribuição de P para a bacia do rio Parnaíba, além de contribuir para traçar estratégias de gerenciamento dos recursos hídricos da região.

2. Materiais e métodos

2.1. Área de estudo

A microbacia do rio Corrente dos Matões, afluente do Rio Gurguéia, Alto Parnaíba, (coordenadas geográficas: 9° 00' e 9° 20'SO 44° 20'e 44° 50'W), está localizada numa região de transição entre os biomas Cerrado e Caatinga, no Sudoeste do Piauí (Figura 1). Sua área de drenagem é de 700 km² e extensão aproximada de 50Km abrangendo

as chapadas do Quilombo e do Pirajá, onde são encontrados algumas das principais áreas agrícolas do Estado.¹⁷

Esta área nos últimos anos vem passando por forte expansão agrícola, com a implantação de culturas anuais (monoculturas de soja e milho), com intensa mobilização dos solos e que adotam um pacote tecnológico com uso intensivo de fertilizantes químicos fosfatados, visando corrigir a baixa fertilidade natural dos solos da região.¹⁷

Apesar de pouco habitada (<5.000 hab) e ser uma bacia eminentemente rural, as atividades agrícolas que se desenvolvem em seu entorno podem representar fontes difusas de fósforo para o sistema aquático. Uma vez que suas águas são utilizadas para abastecimento pela população local bem como para dessedentação de animais, o uso contínuo de compostos fosfatados constitui uma potencial ameaça para a qualidade dos recursos hídricos em nível local e regional.

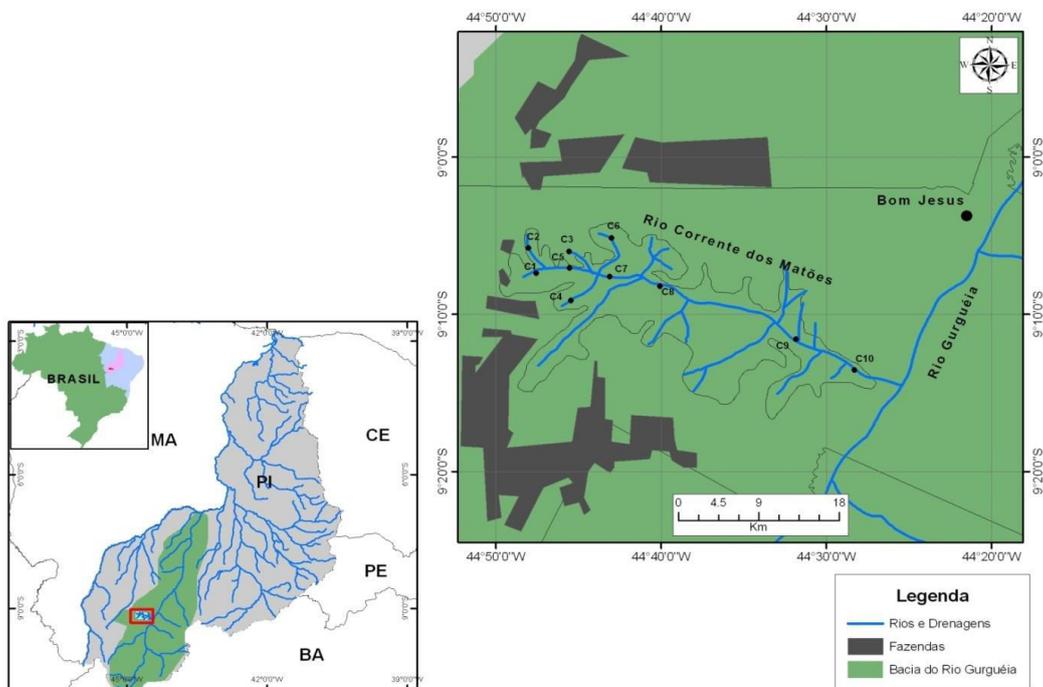


Figura 1. Região Hidrográfica do rio Parnaíba destacando a localização dos pontos de amostragem na microbacia do rio Corrente dos Matões, sub-bacia do rio Gurguéia, no município de Bom Jesus, Sudoeste do Piauí

Em toda sua extensão há presença de vegetação ciliar ainda conservada, formada principalmente pelos Buritizais, originando áreas alagadas (brejos), que podem funcionar como verdadeiros “reatores” para a ciclagem de nutrientes, geração de matéria orgânica dissolvida e particulada, onde os nutrientes liberados para o rio podem ser exportados para jusante ou ficarem retidos no sistema como resultado da atividade biológica local

(Figura 2).¹⁸

De acordo com classificação climática de Köppen, a região apresenta uma variedade do clima AW', o BSwH', que é do tipo semiárido e se caracteriza por possuir uma curta estação chuvosa (Figura 3), ressaltando-se que são registrados baixos valores de umidade relativa do ar e elevados valores de evapotranspiração.¹⁷



Figura 2. Zonas alagadas ou Brejos com florestas de Buritis entrecortando os vales formados entre as chapadas

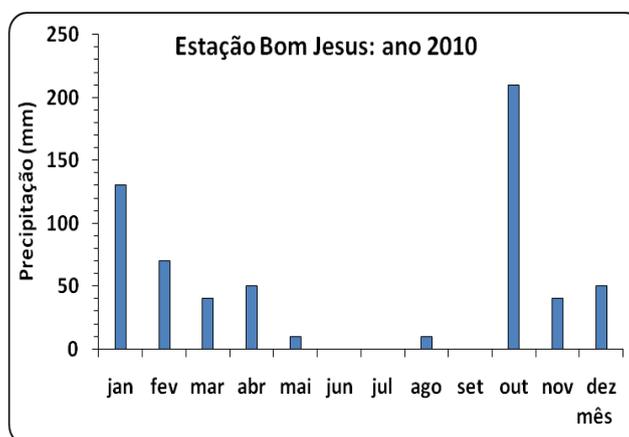


Figura 3. Acumulado mensal de chuvas na região da microbacia do rio Corrente dos Matões/Bacia do Gurguéia/Alto Parnaíba¹⁹

2.2 Amostragem

As amostragens de água e sedimentos ocorreram em 10 pontos da microbacia, no mês de fevereiro de 2010, compreendendo

nascentes, segmentos intermediários e foz (Figura 1). Em campo as amostras de água foram obtidas através do uso de garrafas polietileno, enquanto que para os sedimentos superficiais foram utilizadas pás e sacos plásticos para coleta e

acondicionamento. As amostras foram conservadas a baixa temperatura e posteriormente processadas e analisadas no laboratório de Química Geral e Analítica da Universidade Federal do Piauí, campus de Bom Jesus.

2.3. Variáveis hidroquímicas e determinação dos carreadores geoquímicos

O acesso a informações sobre as condições hidroquímicas (e.g. pH, Eh, O₂ e etc.), bem como da natureza da matriz sedimentar (e.g. tamanho dos grãos e composição química) corroboram na elucidação de aspectos sobre os processos geoquímicos de imobilização e liberação do fósforo na interface água/sedimento. Desta forma em cada estação de amostragem foram realizadas medidas *in situ* das variáveis abióticas: temperatura da água (°C), pH, potencial redox (mV), oxigênio dissolvido (mg.L⁻¹), turbidez (NTU), condutividade elétrica (μS.cm⁻¹), através do uso de sondas portáteis.

Em laboratório as amostras de água foram filtradas (filtros AP40, 0,45μm de porosidade) para determinação do material particulado em suspensão (MPS) por método gravimétrico e a matéria orgânica nos sedimentos foi determinada por perda de massa por ignição.²⁰

O procedimento adotado para extração dos metais (Fe, Al e Mn) nos sedimentos, foi o de extração parcial com uso de água-régia (50%) em forno de micro-ondas a temperatura de 180 °C/5min. A quantificação dos metais extraídos foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica de chama (AAS) no Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará.²¹

2.4. Frações do fósforo na água e sedimentos

A separação do fósforo em suas várias formas é definida analiticamente e incorpora dois passos processuais: **(1)** a conversão da forma de fósforo de interesse em ortofosfato dissolvido; **(2)** a determinação colorimétrica do ortofosfato dissolvido (Figura 4). Esta diferenciação analítica permite determinar as frações geoquímicas em que o nutriente se apresenta no ambiente aquático.²²

A fração total de fósforo presente na água (**PT_a**) pode ocorrer combinada com matéria orgânica, portanto, é necessário uma etapa de digestão da amostra não filtrada para garantir a efetiva oxidação dos compostos orgânicos possivelmente presentes e a consequente liberação de todo o nutriente na forma de ortofosfato. Na fração fósforo total dissolvido (**PTD**) podem estar contidos ortofosfato, polifosfatos, coloides orgânicos ou fósforo combinado com coloides absorvíveis e ésteres de fosfato de baixo peso molecular. A fração particulada (**PP**) está associada à produção biológica de plantas, bactérias e animais, restos de organismos mortos, a produtos do intemperismo de minerais primários e secundários, precipitação direta de P inorgânico (formação mineral autigênica), apresentando natureza química complexa, contemplando tanto formas orgânicas como inorgânicas.

O fósforo inorgânico dissolvido (**PID**) corresponde à forma mais assimilável pelos organismos aquáticos, ou seja, mais biodisponível e suas concentrações refletem diretamente na produção primária do sistema. Em meio aquático o fosfato inorgânico dissolvido pode apresentar-se sob diferentes formas iônicas (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e PO₄³⁻) e suas proporções dependem do pH do meio. A fração orgânica dissolvida (**POD**) pode compreender formas de P condensadas, açúcares fosfatados, fosfolipídeos, ATP e enzimas.

A separação das formas de P nos sedimentos é realizada quimicamente por

agentes extratores específicos a uma dada fração. A extração do fósforo total (**PT**) nos sedimentos foi realizada a partir da queima da amostra, com posterior digestão em solução ácida. A queima da amostra promove a oxidação da matéria orgânica e dos carbonatos, liberando o fósforo associado a estes carreadores geoquímicos. A extração do fósforo inorgânico total (**PIT**) é realizada

segundo o mesmo procedimento do PT, excetuando-se a etapa de queima da amostra. Por fim, o fósforo orgânico total (**POT**), foi obtido a partir da diferença entre o conteúdo total de fósforo (**PT**) e o fósforo inorgânico (**PIT**), obtidos nas extrações anteriores.²³ A detecção final foi realizada por espectrofotometria na faixa do visível.²⁴

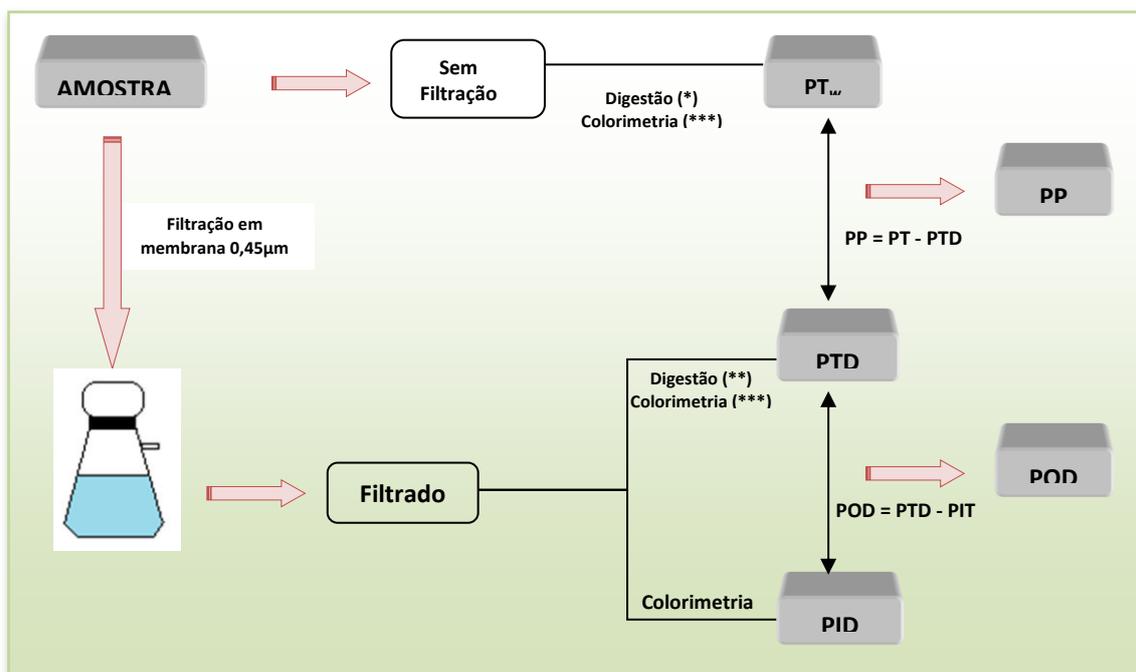


Figura 4. Esquema de fracionamento e classificação das diferentes formas de fosfato presentes em águas continentais

2.5. Avaliação estatística dos dados gerados

A validação e síntese dos dados foram realizadas pelo emprego de técnicas estatísticas de análises multivariadas. Os métodos utilizados foram a análise de agrupamentos (*cluster analysis*), tendo como objetivo encontrar e separar grupos de variáveis similares e o método de análise de componentes principais (ACP), que possibilita a ordenação e identificação dos parâmetros responsáveis pelas maiores variações entre os resultados. Nas análises estatísticas foi utilizado o programa Statistica7.0® (Stat Soft, 2006). Como os dados apresentam diferenças

em suas amplitudes, as unidades de medida utilizadas podem afetar os resultados da análise de clusters. Assim antes de aplicar o método, foi necessário padronizar os dados para anular o efeito das diferentes unidades de medida das variáveis conferindo peso igual a cada um dos atributos (*z-score*).²⁵ Coeficientes de correlação linear também foram calculados para auxiliar nas interpretações.

3. Resultados e discussão

3.1. Propriedades hidroquímicas

As propriedades hidroquímicas variaram horizontalmente das cabeceiras até a foz do rio e são apresentadas na Figura 5, cujos gráficos traduzem o comportamento das variáveis abióticas monitoradas na campanha de fevereiro de 2010.

Em todos os pontos avaliados, os valores de pH foram sempre inferiores a 7,0, com média igual a 6,4, mostrando que a acidez

das águas corrobora com o domínio dos Latossolos na região, o que pode resultar em águas com tendência à acidez, principalmente nas nascentes. Este comportamento também foi identificado nas nascentes do rio Salitre/BA, onde foi verificado pH igual a 3,8 e para a microbacia de Lajeado Passo dos Índios/SC, com valores médios variando de 6,6 a 7,3.^{26,27} Por outro lado, por se tratar de uma microbacia preservada com cobertura vegetal ciliar, há uma forte presença da matéria orgânica que, por decomposição, gera ácidos orgânicos; e estes por sua vez, também contribuem para o caráter ácido das águas.

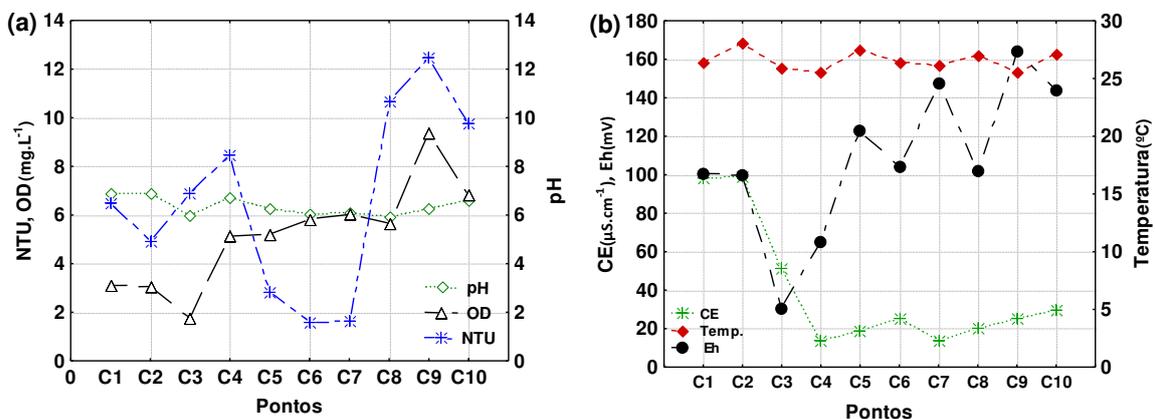


Figura 5. Comportamento das variáveis hidroquímicas: **(a)** pH, Oxigênio dissolvido (OD) e turbidez (NTU); **(b)** Temperatura (T), Condutividade elétrica (CE), Potencial Redox (Eh)

Em relação ao oxigênio dissolvido (Figura 5a) a concentração média verificada foi de 5,2 mg.L⁻¹, com representando uma saturação de 71%. Nos pontos localizados nas áreas alagadas (brejos) das cabeceiras da microbacia (C1, C2 e C3), foram verificadas condições sub-óxicas, com concentrações inferiores a 3,0 mg.L⁻¹. Os baixos valores para o oxigênio, favorecem os processos anaeróbicos, que produzem grande quantidade de substâncias reduzidas, que por sua vez consomem mais oxigênio para a sua oxidação. A depleção na concentração de oxigênio dissolvido verificada neste setor da microbacia, é provavelmente favorecida por elevadas taxas de respiração para degradação da matéria orgânica de origem

autóctone e alóctone, comparativamente à produção primária do sistema.²⁸

Os ambientes aquáticos com predomínio de condições de baixa concentração de oxigênio, podem favorecer a solubilização dos óxidos de ferro e alumínio amorfos, diminuindo a capacidade máxima de adsorção de fósforo dos sedimentos, aumentando a biodisponibilidade do nutriente. No entanto, para a microbacia estudada em mais de 60% dos pontos de verificação os valores foram superiores a 5,0mg.L⁻¹, ou seja condições óxicas.²⁸

Os valores obtidos para a turbidez foram baixos quando comparados a bacias de porte semelhante, porém submetidas a pressões

relacionadas à exploração mineral.²⁶ Similarmente a concentração de material particulado em suspensão (MPS) refletiu o baixo aporte de sólidos para as águas, com seus valores variando entre 15 mg.L⁻¹ (C5) e 120 mg.L⁻¹ (C9), com média de 66 mg.L⁻¹.

A tendência de redução da condutividade elétrica reflete o aumento da capacidade de diluição do rio e principalmente a inexistência de fontes poluidoras pontuais significativas. A condutividade elétrica é um fator ambiental relevante, permitindo a identificação da influência direta e indireta das atividades desenvolvidas nas bacias hidrográficas.²⁹

Os valores de potencial redox (Eh) seguiu o comportamento verificado para o oxigênio dissolvido com valores positivos para todos os pontos de amostragem. Enquanto que os valores observados para a temperatura da água apresentaram valores superiores a 25°C.

Aparentemente, os condicionantes naturais (cobertura vegetal, clima, geologia e geomorfologia), ainda controlam a hidroquímica fluvial da microbacia do rio Corrente dos Matões. A partir dos dados levantados, podemos constatar a baixa influência de fatores antrópicos (e.g. agrícolas e urbanos) nas variáveis determinadas, evidenciado pelos baixos valores de turbidez, material particulado em suspensão e condutividade elétrica.

3.2. Frações de P na água

As figuras 6 e 7, apresentam a distribuição das diferentes frações geoquímicas de P na água (PT_a, PTD, PP, POD e PID) ao longo do gradiente fluvial.

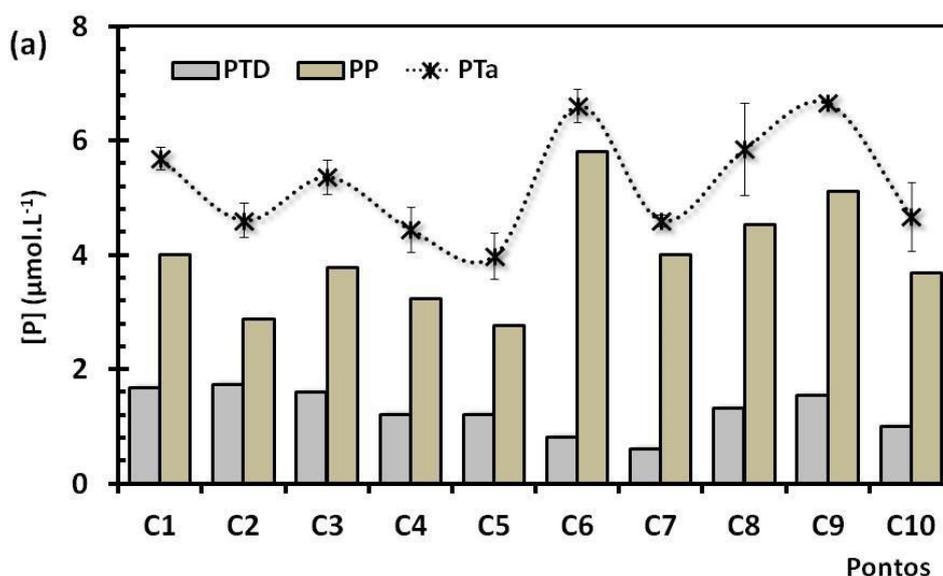


Figura 6. Distribuição e fracionamento geoquímico do P em águas superficiais da microbacia do rio Corrente dos Matões: Fósforo total (PT_a), total dissolvido (PTD) e particulado (PP)

Em 50% dos pontos de amostragem, os valores para o fósforo total na água foram inferiores ao valor máximo estipulado pela legislação ambiental brasileira, considerando ambientes lóticos e tributários de ambientes intermediários de água.¹² O valor médio do PT_a foi de 5,3 μmol.L⁻¹ ± 0,9, referente aos dez

pontos de amostragem. Este resultado é similar à média obtida para as águas da microbacia do Arroio Lino, no município de Agudo/RS (PT_a=5,5 μmol.L⁻¹), uma microbacia com características de uso do solo eminentemente rural.³⁰

Por outro lado, os resultados verificados para o rio Corrente dos Matões são significativamente inferiores àqueles obtidos para uma microbacia com uso predominante urbano como a do Lajeado Passo dos Índios/SC, cujos valores médios obtidos para o fósforo total variaram de $9,7\mu\text{mol.L}^{-1}$ a $45\mu\text{mol.L}^{-1}$. Os autores consideraram o uso urbano do solo como a principal causa das elevadas concentrações do nutriente na água, apesar do vetor agrícola também ter sua parcela de contribuição a partir do uso de fertilizantes na área rural da microbacia.²⁷

No estudo de caso realizado na bacia do rio Salitre, no semiárido baiano, foi verificado que as concentrações de PT_o ultrapassaram os limites legais em 71% dos trechos analisados. Naquele estudo os autores atribuíram os resultados a interferência de esgotos domésticos e ao carreamento de resíduos de fertilizantes químicos oriundos dos projetos de agricultura irrigada no entorno do rio.²⁶

A figura 6, também demonstra que o **PP**, predomina no sistema aquático, com média igual a $4,1\mu\text{mol.L}^{-1}$, compondo até 88% do conteúdo total de fósforo na água. Em termos percentuais, sua contribuição para o total de fósforo na água foi em todos os casos superior a 70%. A fração apresentou tendência de aumento das nascentes para o exultório da microbacia. Este comportamento condiz com o gradiente de concentração de MPS. Os baixos valores obtidos espelham as condições de conservação do ecossistema, que se caracteriza como uma microbacia florestada com incipiente perturbação antrópica.

As concentrações das frações **PTD** foram em todos os pontos de amostragem, inferiores as **PP** e apresentaram média de $1,2\mu\text{mol.L}^{-1} \pm 0,4$ com tendência de redução nos valores de acordo com o gradiente fluvial. A contribuição do **PTD** para o PT_o apresentou tendência de redução em seus valores, variando de 30% (C1) a 21% (C10) com mínimo de 12% (C6).

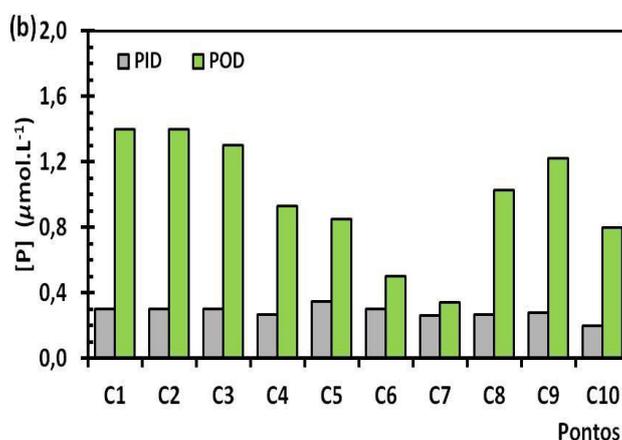


Figura 7. Distribuição e fracionamento geoquímico do P em águas superficiais da microbacia do rio Corrente dos matões: fósforo inorgânico dissolvido (**PID**) e orgânico dissolvido (**POD**)

O predomínio da fração particulada sobre a forma dissolvida ocorreu em todos os pontos de amostragem chegando a ser sete vezes maior no ponto C6, corroborando com a menor concentração de sólidos totais dissolvidos, expressada pelo menor valor de condutividade elétrica no local (Figura 5b).

Entre as formas dissolvidas de fósforo houve predomínio da fração orgânica (**POD**) perfazendo, em média, 76% do total dissolvido e concentração média de $1,0\mu\text{mol.L}^{-1}$. O **PID** apresentou baixas concentrações, em geral inferiores a $0,4\mu\text{mol.L}^{-1}$, este resultado é sete vezes inferior

à média reportada para a microbacia do Arroio Lino/RS, que foi de $2,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$.³⁰

3.3. Carreadores geoquímicos nos sedimentos

A figura 8 e a tabela 1, apresentam respectivamente a variação espacial na granulometria dos sedimentos, as concentrações de matéria orgânica e metais (Fe, Al e Mn), associada a cada ponto de amostragem.

Ficou evidente o predomínio de frações finas ($< 63 \mu\text{m}$), na porção superior do rio. Neste setor o teor de finos chegou a 71,0% no ponto C2, contra apenas 7,0% no ponto C6, com média de 35% para a microbacia. Este dado é bastante relevante tendo em vista a forte associação das frações de fósforo ligado a ferro e alumínio com os teores de finos nos sedimentos, o que ocorre em virtude da elevada razão superfície/volume para a adsorção de coloides de ferro, aumentando a capacidade de adsorção de formas de fósforo pelos sedimentos.³¹

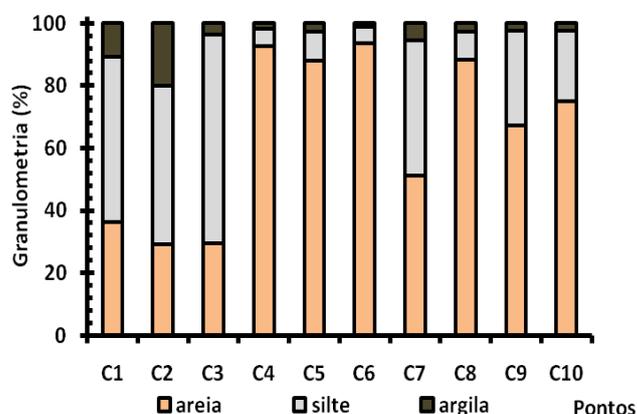


Figura 8. Fracionamento granulométrico dos sedimentos do rio Corrente dos Matões

Acompanhando a distribuição das partículas finas houve uma maior contribuição orgânica nos pontos C1, C2 e C3, denotando uma forte associação entre as duas variáveis.

Estes resultados evidenciam que o setor mais a montante da bacia é um ambiente de

acumulação. Aparentemente a morfologia deste setor, a menor turbulência por diminuição do fluxo de água e a cobertura vegetal ainda conservada, favorecem a deposição de materiais terrígenos e de matéria orgânica a ele associada.

Tabela 1. Carreadores geoquímicos para o P nos sedimentos do rio Corrente dos Matões

	M.O.*	<63µm	Fe**	Al**	Mn**
C1	34,4	63,6	23,2	4,8	6,3
C2	25,6	71,0	23,2	4,7	4,0
C3	34,6	70,5	23,3	12,3	5,3
C4	1,8	7,5	23,4	12,8	7,5
C5	3,0	12,1	23,4	13,4	20,7
C6	1,0	6,6	23,0	14,6	11,9
C7	34,6	48,8	22,8	11,2	0,9
C8	11,2	11,6	23,2	3,6	17,0
C9	25,2	32,8	23,2	6,0	5,6
C10	1,1	25,1	23,1	2,1	3,9

(*). Estimativa da matéria orgânica nos sedimentos por perda de massa em porcentagem (%);
 (**) Concentração nos sedimentos em mg.g^{-1}

A granulometria, os teores de matéria orgânica e as concentrações de metais (Fe, Al e Mn) nos sedimentos em associação com o pH e as condições de redox do meio, bem como as interações com a biota atuam diretamente na taxa de sorção/dessorção de P dos sedimentos e consequentemente na concentração de equilíbrio do nutriente na interface água/sedimento.³²

3.4. Frações de P nos sedimentos

A variação nas concentrações das diferentes formas sedimentares de fósforo e sua distribuição de acordo com o gradiente fluvial são apresentadas através de gráficos de *Box plot* na figura 9.

Na figura 9a, verifica-se que a concentração do fósforo total nos sedimentos apresentou tendência de redução, saindo de $4,7 \pm 0,1 \mu\text{mol.g}^{-1}$ em C1 para $2,9 \pm 0,3 \mu\text{mol.g}^{-1}$ em C10, com média de $3,7 \pm 1,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Este valor é cerca de duas vezes menor que a média verificada para o fósforo total nos sedimentos do trecho urbano do rio Itajaí-Açú/SC.³³

A distribuição do PIT acompanhou o comportamento do fósforo total nos sedimentos superficiais, com médio de $1,7 \pm 0,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (Figura 9b). O POT por sua vez apresentou valor médio igual a $2,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (Figura 9c).

Em todos os pontos de amostragem (exceto C6), houve predomínio das formas orgânicas de P associada aos sedimentos que em média representaram 53% do conteúdo total do nutriente.

A distribuição espacial das diferentes formas de fósforo é fortemente dependente do teor de partículas finas no sedimento. Estas são ricas em frações mais leves, como argila e matéria orgânica coloidal, que se caracterizam como materiais com maior conteúdo relativo de fósforo.³¹

Houve no entanto, tendência de redução nos estoques das frações de fósforo nos sedimentos de acordo com o gradiente fluvial. Este comportamento pode significar que o sistema apresenta uma maior capacidade de exportação em relação à de retenção do nutriente, corroborando com o aumento da turbidez e do MPS no setor a jusante da microbacia.³⁴

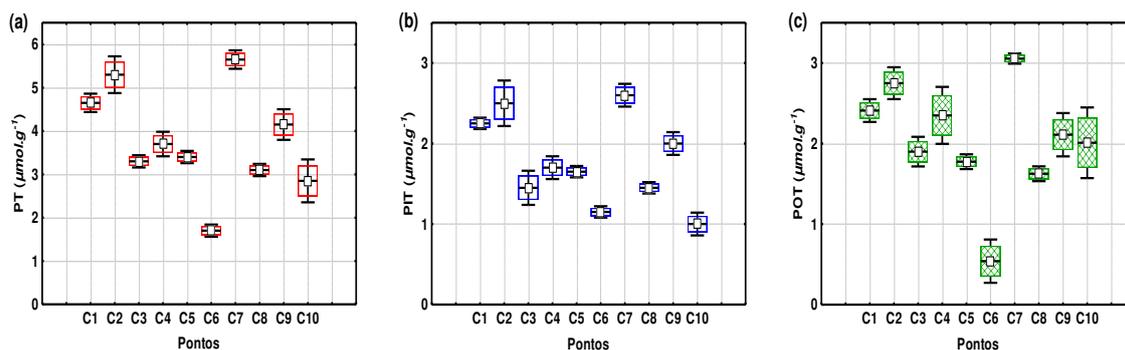


Figura 9. Gráficos de *Box plot* das diferentes frações sedimentares de fósforo do rio Corrente dos Matões: (a) Fósforo total (PT), (b) Fósforo inorgânico total (PIT) e (c) Fósforo orgânico total (POT)

3.5. Análise estatística dos dados

Buscando melhorar a resolução através da organização das variáveis em grupos relativamente mais homogêneos. Procedeu-se a análise de agrupamentos (*clusters*) envolvendo as variáveis na água e sedimento. Como resultado quatro distintos clusters são identificados no dendograma da Figura 10, que segue agrupando as variáveis de acordo com suas similaridades.

O Cluster (*a*) apresenta as relações entre o PID (fosfato) e as concentrações de metais nos sedimentos (Fe, Al e Mn), reforçando a afirmativa de que as características

mineralógicas dos sedimentos representam um importante papel na dinâmica do P em sistemas aquáticos.³¹ A adsorção de fosfato na maioria dos solos e sedimentos tropicais é geralmente atribuída a óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al, onde a adsorção é creditada a presença de grupos Fe-OH e Al-OH na superfície do mineral.³²

No cluster (*b*) é mostrada a associação que há entre conteúdo total de fósforo na água (PT_a) e a fração particulada (PP), bem como é expressada a influencia exercida pela condição redox do sistema na permanência do nutriente no compartimento aquático ou sua deposição para o ambiente sedimentar.

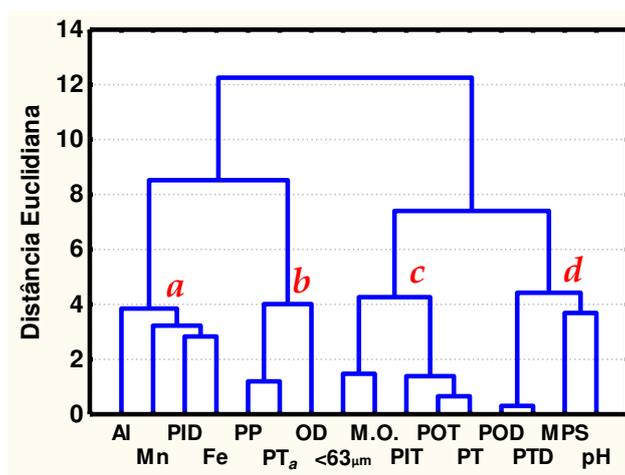


Figura 10. Dendograma de análise de agrupamento (*cluster*) para as formas de P em água e sedimentos, variáveis hidroquímicas e carreadores geoquímicos

O Cluster (c) confirma a forte associação das frações de P nos sedimentos com as concentrações de matéria orgânica e as partículas de silte e argila.³¹ A competição entre as espécies químicas dissolvidas pelos sítios de adsorção das partículas em suspensão pode ser inferida a partir do grupo do cluster (d).³⁵

A Análise de Componentes Principais (ACP) confirma as principais associações verificadas a partir da análise de agrupamentos. Como resultado, foram obtidos dois fatores ou componentes principais mais significativos associados à matriz de dados, que em conjunto explicaram 62% da variância total em relação às variáveis originais (Figura 11). A primeira componente (fator 1), explicou 36,8% e a segunda componente (fator 2), explicou 25,1% da variância original.

No gráfico da Figura 11 observa-se que na primeira componente (fator 1) as variáveis relacionadas às frações de fósforo nos sedimentos são as que melhor explicam seu comportamento. O PT ($r = 0,81$), PIT ($r = 0,73$), POT ($r = 0,83$), M.O. ($r=0,76$) e sedimentos finos ($r= 0,82$) guardam valores positivos de correlação e maior peso em relação a esta componente. As correlações positivas sugerem uma forte associação entre a matéria orgânica e as partículas de silte e argila em relação formas de P presentes nos sedimentos. Estes resultados corroboram com as características dos sedimentos da área de estudo que apresentam caráter orgânico e textura mais argilosa (Tabela 1), denotando elevada capacidade de adsorção de fósforo nos sítios ativos destas partículas.^{31,32,35}

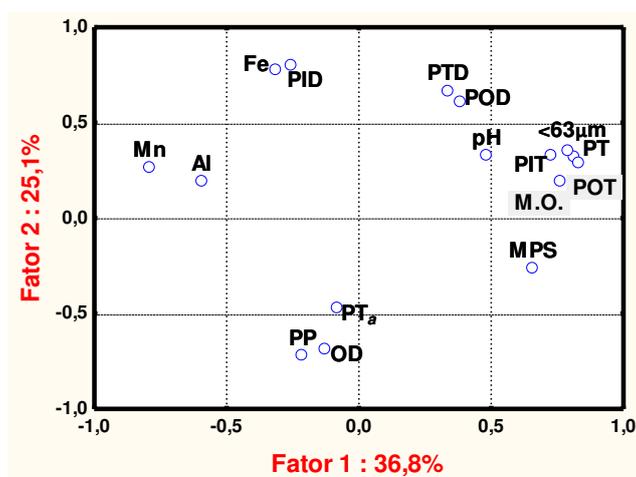


Figura 11. Gráfico do ACP com seus pesos e variância explicada para as duas primeiras componentes principais da análise dos dados de fevereiro de 2010

Para a segunda componente (fator 2), as variáveis de maior peso e que melhor explicam sua variância são aquelas associadas ao fósforo na água, em particular ao PID ($r = 0,80$), PP ($r = - 0,82$) e as condições óxicas do sistema representado pelo OD ($r = - 0,79$) e Eh ($r = - 0,77$). A análise das proximidades ou oposições entre estas variáveis é feita em termos de suas correlações. O resultado confirma o comportamento inverso

apresentado pelo ortofosfato, em relação à disponibilidade de oxigênio na água, levando a sua deposição no compartimento sedimentar associado ao ferro ($r = 0,78$).³²

A relação direta entre o PP e OD, evidenciada pela componente 2, deve-se provavelmente ao fato de que ao mesmo tempo em que a turbulência provocada pelo fluxo fluvial aumenta a concentração de oxigênio nas águas, ela também provoca a

ressuspensão de sedimentos, aumentando assim a disponibilidade do fósforo em sua forma particulada.³⁶

A correlação de Pearson foi utilizada para detalhar que variáveis determinam o comportamento do fósforo em cada um dos grupos obtidos pela análise de agrupamento. A tabela 2 apresenta os resultados da análise, os quais foram comparados para avaliar o grau de relacionamento entre observações emparelhadas de duas variáveis para cada grupo individual.

Não foram identificadas correlações significativas entre as formas de P nos sedimentos e as variáveis hidroquímicas, sendo mais importante sua relação com os carreadores geoquímicos no sedimento (M.O. e teor de finos). Confirmando os resultados da análise de cluster (Figura 10), verificamos que as frações de P na água e nos sedimentos têm comportamento distinto em relação às variáveis hidroquímicas, mostrando a forte influência exercida pelos sedimentos na dinâmica do fósforo.

A correlação estatisticamente significativa entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de silte e argila (<63µm), ($r = 0,90$; $n=10$), evidenciam a natureza orgânica destes sedimentos e, conseqüentemente, a elevada capacidade de retenção para compostos de fósforo, principalmente nas cabeceiras do rio. A matéria orgânica nos sedimentos tanto pode adsorver o fósforo como também bloquear os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio, o que pode explicar valores pouco significativos de correlação entre as frações de P e os metais presentes no sedimento, bem como a redução nas concentrações de PT ao longo do gradiente fluvial.³⁷

A estabilidade química das ligações entre o P e o material em suspensão definirá, conseqüentemente, seu potencial em liberar

ortofosfato, o que está diretamente relacionada com as condições do ambiente, as quais podem regular a sua retenção ou liberação da fase sedimentar, em que os processos de adsorção/dessorção são responsáveis por este mecanismo, os quais são influenciados pelo pH e concentração do fosfato.³⁸

A capacidade máxima de adsorção de fósforo é consideravelmente reduzida em pH alcalino, isto é atribuído ao aumento da competição dos íons hidroxila com o ortofosfato pelos sítios de adsorção dos colóides dos sedimentos.^{35,39} As águas do rio Corrente dos Matões apresentaram-se, em todos os pontos, dentro da faixa de pH favorável a processos de adsorção de fosfato, que se situa entre o pH 3,0 e 7,0, como demonstrado pelos valores inversos de correlação entre o pH e o PP ($r=-0,61$)(Tabela 2).

Nas condições do presente estudo as concentrações elevadas de oxigênio na água, associados à menor competição pelos sítios de adsorção das partículas em suspensão (baixa concentração de íons em solução), contribuem para uma exportação mais efetiva do P na fase particulada, o que é evidenciado pela correlação positiva entre o PP e o OD ($r = 0,79$) e inversa com a CE ($r = -0,76$). Desta forma podemos inferir que o PP é a principal forma de fósforo exportada pelo rio Corrente dos Matões para as bacias a jusante. Suas concentrações sofrem incremento de acordo com o gradiente fluvial, corroborando com pesquisas que apontam que o transporte de fósforo em rios e riachos de regiões rurais e florestadas apresenta forte associação com a matéria particulada, compreendendo entre 70% a 90% do conteúdo total do nutriente no meio aquático.³⁸⁻⁴⁰

Tabela 2. Matriz de correlação de Pearson para as frações de P em água, sedimentos, dados hidroquímicos, frações finas no sedimento (<63 μm), matéria orgânica (M.O.) e metais (Fe, Al e Mn). Os coeficientes de correlação estatisticamente significativos são apresentados em negrito para $p < 0,05$ e $n = 10$

Variáveis	Frações de P na água					Frações de P no sedimento			
	PT_a	PTD	PP	POD	PID	PT	PIT	POT	
Hidroquímicas	pH	-0,33	0,48	-0,61	-0,60	-0,11	0,43	0,40	0,44
	OD	0,31	-0,70	0,79	0,79	-0,51	-0,18	-0,19	-0,16
	CE	0,02	0,91	-0,76	-0,77	0,28	0,40	0,44	0,35
	MPS	0,24	0,38	0,52	-0,62	-0,53	0,17	0,01	0,28
	NTU	0,30	0,07	0,68	0,12	-0,40	-0,05	-0,18	0,05
Sedimentos	<63 μm	-0,07	0,78	-0,70	-0,70	0,24	0,64	0,62	0,62
	M.O.	0,14	0,63	-0,47	-0,46	0,20	0,70	0,72	0,64
	Fe	-0,19	0,37	-0,43	-0,44	0,55	-0,13	-0,16	-0,10
	Al	-0,11	-0,27	0,17	0,15	0,49	-0,27	-0,13	-0,35
	Mn	0,00	-0,24	0,20	0,19	0,43	-0,51	-0,43	-0,53

4. Considerações finais

As condições hidroquímicas no período de amostragem o (período de chuvas), favoreceram a manutenção do P na coluna d'água, onde houve incremento nas concentrações de PT_a de acordo com o gradiente fluvial.

As condições óxicas, os valores de pH levemente ácidos e potencial redox positivo das águas, contribuem para a manutenção do P na fase particulada, em virtude dos processos de adsorção das formas dissolvidas de P pelas partículas em suspensão, principalmente associadas a matéria orgânica, potencializando a exportação mais efetiva do nutriente na fase particulada para a bacia do rio Gurguéia.

Os resultados do presente trabalho ao serem comparados com outras áreas do Brasil, demonstram que as concentrações de P nas águas da microbacia apresentem-se abaixo da faixa reportada para ambientes impactados.^{26,27,30,33,37,41} Por outro lado, verificamos que houve, seguindo o gradiente fluvial, redução nos teores de P associados

aos sedimentos, caracterizando o sistema como exportador do nutriente e potencializando seu papel como fonte de fósforo para as bacias a jusante (rio Gurguéia e Parnaíba).

Estudos futuros podem contribuir para esclarecer maiores aspectos quanto à importância relativa das emissões por fontes naturais e antropogênicas de P para a microbacia do rio Corrente dos Matões e para o controle dessas emissões prevenindo o eventual surgimento de condições eutróficas neste corpo aquático.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem pelo apoio efetivo do projeto Instituto Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação – Transferência de Materiais na Interface Continente-Oceano (INCT-TMCOcean).

Referências Bibliográficas

- ¹ Salomons, W.; Turner, K. *Reg. Environ. Change* **2005**, *5*, 50. [CrossRef]
- ² Meybeck, M.; Vörösmarty, C. C. R. *Geosci.* **2006**, *337*, 107. [CrossRef]
- ³ Rebouças, A. C.; Braga, B.; Tundisi, J. G.; *Águas doces do Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. Escrituras: São Paulo, 1999.
- ⁴ De Paula, F. C. F.; de Lacerda, L. D.; Marins, R. V.; Aguiar, J. E.; Ovalle, A. R. C.; Falcão Filho, C. A. T. *Quím. Nova.* **2010**, *33*, 70. [CrossRef]
- ⁵ Abreu, I. M.; de Lacerda, L. D.; Marins, R. V.; *Anais do VI Congresso de Ecologia do Brasil*, Fortaleza, Brasil, 2003. [Link]
- ⁶ Marins, R. V.; de Paula Filho, F. J.; Rocha, C. A. S. *Quím. Nova.* **2007**, *30*, 1208. [CrossRef]
- ⁷ Duan, S. W.; Xu, F.; Wang, L. -J. *Biogeochemistry* **2007**, *85*, 215. [CrossRef]
- ⁸ Lacerda, L. D.; Molisani, M. M.; Sena, D.; Maia, L. P. *Environ. Monit. Assess.* **2008**, *141*, 149. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹ House, W. A. *Appl. Geochem.* **2003**, *18*, 739. [CrossRef]
- ¹⁰ Xie, L. Q.; Xie, P.; Tang, H. J. *Environ. Pollut.* **2003**, *122*, 391. [PubMed]
- ¹¹ Biggs, B. J. F. J. *N. Am. Benthol. Soc.* **2000**, *19*, 17. [CrossRef]
- ¹² CONAMA. Conselho nacional de meio ambiente. Ministério do meio ambiente. Resolução, nº 357 de 17 de março, 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 mar. 2005. [Link]
- ¹³ Sharpley A. N.; McDowell R. W.; Weld, J. L.; Kleinman, P. J. A. *J. Environ. Qual.* **2001**, *30*, 2026. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁴ Secretaria de Recursos Hídricos – SRH. Ministério do Meio Ambiente. Caderno da Região Hidrográfica do Parnaíba – Brasília: MMA, 2006. 184 p. : il. 2006. [Link]
- ¹⁵ Agência Nacional de Águas – ANA. Cadernos de recursos hídricos 1. Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil / Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos - Brasília: TDA Desenho & Arte Ltda. 2005. [Link]
- ¹⁶ De Paula Filho, F. J.; da Luz, W. H.; Guimarães, G. S. C.; de Macedo, L. F. B.; *Resumos da 62ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, Natal, Brasil, 2010. [Link]
- ¹⁷ Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba – CODEVASF. Plano de Ação para o Desenvolvimento Integrado da Bacia do Parnaíba, PLANAP. Brasília, DF. 2006. [Link]
- ¹⁸ Roberts, B. J.; Mulholland, P. J. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, G04002 [CrossRef]
- ¹⁹ Sítio do Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/sonabra/iframe.php?codEst=A326&mesAno=2010>>. Acesso em: 30 janeiro 2011.
- ²⁰ Howard, P. J. A.; Howard, D. M. *Biol. Fertil Soils* **1990**, *9*, 306. [CrossRef]
- ²¹ Aguiar, J. E.; Marins, R. V.; Almeida, M. D. *Geochim. Brasil.* **2007**, *21*, 304. [Link]
- ²² APHA. American Public Health Association. *Em Standard methods for examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington, Port City Press. cap.1:34-38 p. 2001. [Link]
- ²³ Berner, R. A.; Rao, J.-L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 2333. [CrossRef]
- ²⁴ Hansen, H. P.; Koroleff, F. *Em Methods of Seawater Analysis*; Grasshoff, K.; Kremling, K.; Ehrhardt, M., eds.; Wiley-VCH Verlag Chemie: Flórida, 1999, cap. 10.
- ²⁵ Karadjov, M.; Simeonov, V. *Mikrochim. Acta* **1990**, *102*, 191. [CrossRef]
- ²⁶ De Oliveira, C. N.; Campos, V. P.; Medeiros, Y. D. P. *Quím. Nova.* **2010**, *33*, 1059. [CrossRef]
- ²⁷ Bottin, J.; Dal Magro, J.; Souza-Franco, G. M.; Mocelin, D. J. C. *Biológico*, **2007**, *69*, 31. [Link]
- ²⁸ Esteves, F. A.; *Fundamentos de Limnologia*, 3a. ed., Interciência:Rio de Janeiro, 2011.

- ²⁹ Moraes, A. J.; *Manual para avaliação da qualidade da água*, Rima Editora:São Carlos, 2001.
- ³⁰ Gonçalves, C. S.; Rheinheimer, D. S.; Pellegrini, J. B. R.; Kist, S. L. *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.* **2005**, *9*, 391. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Fontes, M. P. F.; Weed, S. B. *Geoderma* **1996**, *72*, 37. [[CrossRef](#)]
- ³² Fonseca, R.; Canário, T.; Morais, M.; Barriga, F. J. A. S. *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, 1607. [[CrossRef](#)]
- ³³ Silva, M. R.; Gonçalves Jr., A. C.; Pinheiro, A.; Benvenuto, J.; Susin, J. *Ambi-água* **2010**, *5*, 102. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Zilius, M.; Daunys D.; Petkuvienė, J.; Bartoli, M. J. *Limnol.* **2012**, *71*, 309. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Jarvie, H. P.; Jürgens, M. D.; Williams, R. J.; Neal, C.; Davies, J. J. L.; Barrett, C.; White, J. J. *Hydrol.* **2005**, *304*, 51. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Pacini, N.; Gächter, R. *Biogeochemistry* **1999**, *47*, 87. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Froehner, S.; Martins, R. F. *Quím. Nova* **2008**, *31*, 2020. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Koski-Vähälä, J.; Hartikainen, H. J. *Environ. Qual.* **2001**, *30*, 960. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Heaney, S. I.; Foy, R. H.; Kennedy, G. J. A.; Crozier, W. W.; O'connor, W. C. K. *Mar. Freshwater Res.* **2001**, *52*, 151. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Hart, M. R.; Quin, B. F.; Nguyen, M. L. J. *Environ. Qual.* **2004**, *33*, 1954. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴¹ Do Carmo, M. S.; Boaventura, G. R.; Oliveira E. C. *Quím. Nova* **2005**, *28*, 565. [[CrossRef](#)]