



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
DOUTORADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

HÉRIKA CAVALCANTE DANTAS DA SILVA

**EUTROFIZAÇÃO EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS SEMIÁRIDOS: FONTES DE
FÓSFORO E SUBSÍDIOS À MITIGAÇÃO**

CAMPINA GRANDE - PB
2020

HÉRIKA CAVALCANTE DANTAS DA SILVA

EUTROFIZAÇÃO EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS SEMIÁRIDOS: FONTES DE FÓSFORO E SUBSÍDIOS À MITIGAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Qualidade de Sistemas Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. José Etham de Lucena Barbosa.

Coorientadora: Profa. Dra. Vanessa Becker.

CAMPINA GRANDE - PB
2020

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586e Silva, Hérika Cavalcante Dantas da.
Eutrofização em reservatórios tropicais semiáridos
[manuscrito] : fontes de fósforo e subsídios à mitigação /
Hérika Cavalcante Dantas da Silva. - 2020.
101 p. : il. colorido.
Digitado.
Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade
Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2020.
"Orientação : Prof. Dr. José Etham de Lucena Barbosa ,
Coordenação de Curso de Biologia - CCBS."
"Coorientação: Profa. Dra. Vanessa Becker , UFRN -
Universidade Federal do Rio Grande do Norte"
1. Eutrofização. 2. Fertilização interna. 3. Geoengenharia.
4. Qualidade da água. I. Título
21. ed. CDD 628

HÉRIKA CAVALCANTE DANTAS DA SILVA

EUTROFIZAÇÃO EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS SEMIÁRIDOS: FONTES DE FÓSFORO E SUBSÍDIOS À MITIGAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 26 / 11 / 2020

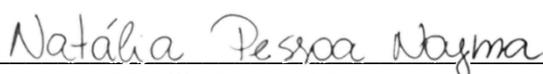
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Etham de Lucena Barbosa (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



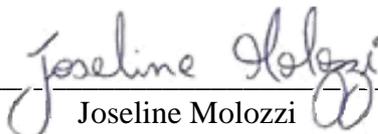
Profa. Dra. Vanessa Becker (Coorientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)



Natália Pessoa Noyma
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)



José Luiz Attayde
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)



Joseline Molozzi
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Fernando Fernandes Vieira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental – PPGCTA da UEPB, à todos os professores, funcionários e colegas que o compõe. À secretária Nadilma, por toda ajuda e paciência com trâmites necessários durante o doutorado. Aos professores internos ao programa que compõe à banca avaliadora: Dra. Joseline Molozzi e Dr. Fernando Fernandes Vieira. Em especial à Joseline, pelas contribuições no plano e qualificação. Do mesmo modo agradeço aos membros externos: Dra. Natália Pessoa Noyma e Dr. José Luis Attayde. Muito obrigada à todos os membros da banca por aceitar o convite para integrá-la, ainda por cima com um prazo tão apertado! Sem dúvida alguma as considerações de vocês são de extrema importância para a melhoria do trabalho.

Agradeço às agências financiadoras. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de doutorado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo projeto “Qualidade da disponibilidade hídrica e proposição de técnicas de mitigação frente às mudanças climáticas na região semiárida brasileira” (Projeto Universal-CNPq n. 407783/2016-4). À Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, pelo financiamento do projeto “Rede Hidrológica do Semiárido – REHISA” (Referência 1107/13, convênio 01.14.0130.04, Chamada Pública MCTI/ FINEP CT-HIDRO 01/2013).

Ao Laboratório de Ecologia Aquática (LEAQ), da UEPB e sua equipe: Patrícia, Danielly, Juliana, Camila, Vanessa, Mateus, Ranielle, Dayany, Morgana, Gustavo, Milena e a todos os outros integrantes. Agradeço demais o todo apoio e pelo carinho com que sempre me receberam.

Obrigada também ao Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (LARHISA), da UFRN, o qual considero minha segunda casa desde o mestrado. Agradeço em especial a todos os integrantes do grupo de Estudos Limnológicos do Semiárido (ELISA): Carlos (amigo desde a graduação), Fernanda Monicelle, Marina, Mariana, Giuliana, Zaíra, Ana Percília, Fernanda Côrtez, Luana, Gabriel, Thaís, Heitor e Caio. Até mesmo os que não estão mais no grupo, mas tiveram papel importante no período do meu doutorado: Jéssica Papera, Daniel, Diógenes, Jade, André, Pablo, Keyla e muitos outros. Uma equipe que vai além do profissional, formando uma família! O dia-a-dia no laboratório – muitas vezes desgastante – é bem mais leve ao lado de pessoas tão incríveis!

Ao meu orientador José Etham de Lucena Barbosa, por todos os ensinamentos, paciência, apoio e suporte! Muito obrigada por aceitar me orientar e me acolher em seu grupo de pesquisa. Não há dúvida que todo o período do doutorado foi de extremo aprendizado e nada disso seria possível sem a sua viabilização!

À minha coorientadora Vanessa Becker, minha mãe científica! Que desde 2015 me acolheu como orientanda, exigiu nos momentos que tinha que exigir e deu todo o apoio necessário em todos os momentos, até mesmo em questões que ultrapassam os limites do mestrado ou doutorado. Obrigada por tudo! Por me inserir de fato na área acadêmica, por ser um exemplo de mulher e profissional.

À minha amiga e parceira científica Fabiana Araújo. Outro exemplo para mim de mulher e profissional. Me coorientou no mestrado e desde então eu não larguei mais! Muito obrigada pelos ensinamentos, orientações, parcerias e acima de tudo, pela amizade!

À minha família, em especial ao alicerce de todos, meus avós Raimunda e Severino. Apesar de origem muito humilde sempre incentivaram à educação. Sem essa estrutura não teria conseguido chegar até aqui.

Agradeço acima de tudo à minha mãe, Marizete, uma mulher extremamente doce e ao mesmo tempo guerreira, que me criou praticamente sozinha. À ela dedico todas as minhas conquistas.

À minha segunda mãe, minha tia Margarete. Obrigada por ajudar a me criar, apoiar e incentivar em todos os meus sonhos. Ela e minha mãe são a motivação para eu tentar sempre o meu máximo!

Ao meu companheiro de vida, Rennan. Obrigada pelos 12 anos de crescimento e amadurecimento que passou ao meu lado. Obrigada por ser meu ponto de equilíbrio e paciência nos momentos de angústia e ansiedade. Obrigada também por embarcar junto comigo e apoiar minhas decisões.

Agradeço ainda à minha tia Claudete e aos meus primos, que considero irmãos: Vanusa, João Victor e Arthur. Obrigada pelo carinho e por sempre torcerem por mim!

Além disso, queria agradecer à Yasmin, que me recebeu em Campina Grande, mesmo nem me conhecendo, e acabamos dividindo apartamento na cidade. O seu apoio foi crucial durante o período do doutorado e já a considero da família.

E por fim a todos os outros familiares e amigos que não citei, mas que também torcem por mim e me ajudaram nessa caminhada e por isso tem um lugar especial no meu coração!

APRESENTAÇÃO DA TESE

Esta tese foi desenvolvida na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), no programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), sob a orientação do professor Dr. José Etham de Lucena Barbosa; e na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), sob a coorientação da professora Dra. Vanessa Becker. A tese teve como objetivo geral “realizar a identificação de fontes externas e internas de fósforo em mananciais do semiárido brasileiro, a fim de subsidiar o controle deste nutriente e consequentemente o controle da eutrofização”. Partindo do conceito de eutrofização, foram traçados três objetivos que estruturaram os três capítulos da tese, escritos na forma de artigos científicos (Figura 1). Como o fósforo é um dos principais causadores do processo de eutrofização e por isso alvo de técnicas de restauração de mananciais eutrofizados, a tese foca na identificação e quantificação das cargas desse nutriente. O capítulo 1 dá suporte à identificação de fontes de fósforo externas ao manancial, principalmente fontes difusas de poluição. Já os capítulos 2 e 3 focam nas cargas internas ao manancial, mais especificamente o sedimento, algumas vezes subestimado. Enquanto o capítulo 2 aborda a quantificação do processo de fertilização interna, o capítulo 3 apresenta técnicas para minimização dessa fonte de P que alimenta o processo de eutrofização.

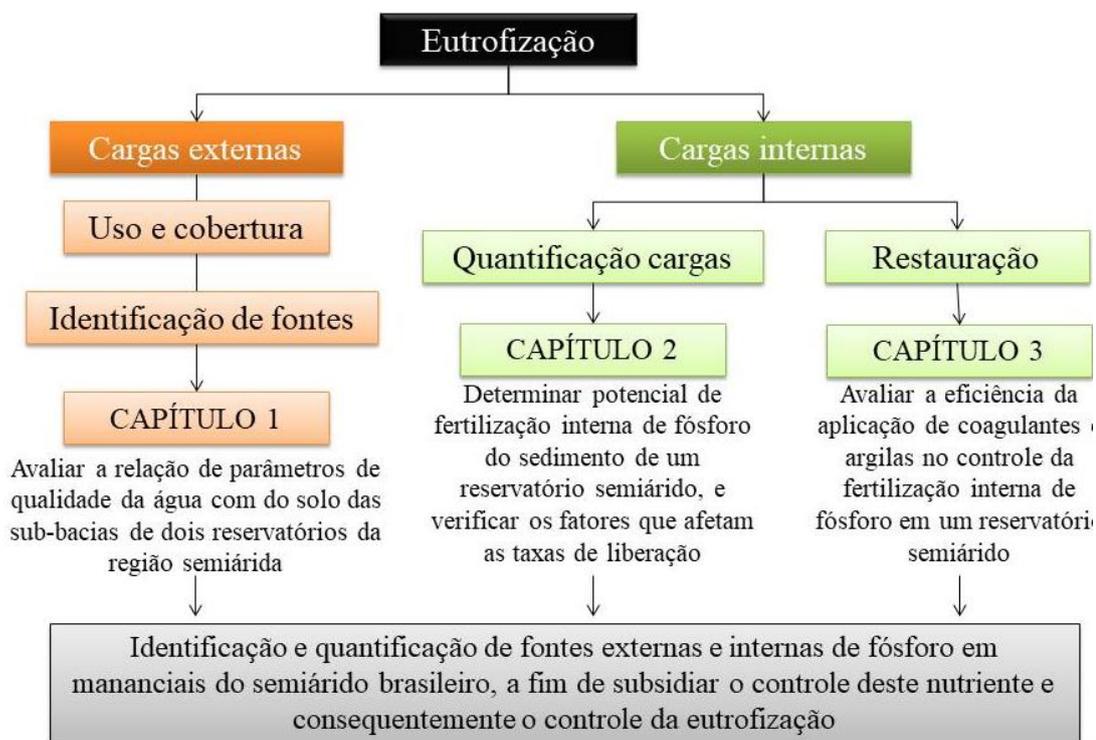


Figura 1: Fluxograma da tese: contextos-chave, objetivos dos capítulos e objetivo geral

O primeiro capítulo, intitulado “Influência do uso e cobertura do solo de bacias hidrográficas na qualidade da água dos reservatórios tropicais do semiárido”, teve parte de seus resultados publicados na revista “*Journal of Hyperspectral Remote Sensing*” em 2017, com a coautoria de Patrícia S. Cruz, Leandro G. Viana, Daniely de Lucena-Silva, parceiros no projeto Rede Hidrológica do Semiárido (REHISA), do Laboratório de Ecologia Aquática (LEAQ) da UEPB, coordenado pelo professor Dr. José Etham de Lucena Barbosa, orientador desta tese. No LEAQ foram realizadas as análises de água apresentadas neste capítulo. Seu objetivo foi “avaliar a relação de alguns parâmetros de qualidade da água com os usos e coberturas do solo das sub-bacias de dois reservatórios da região semiárida brasileira”. Para tanto, foram utilizados dados de água e imagens de satélite dos reservatórios Epitácio Pessoa, localizado na Paraíba, e Boqueirão de Parelhas, localizado no Rio Grande do Norte.

Já os capítulos 2 e 3 foram realizados com dados de água e sedimento do reservatório Boqueirão de Parelhas. Esses capítulos tiveram caráter experimental, sendo desenvolvidos no Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (LARHISA) da UFRN, sob a coordenação da professora Dra. Vanessa Becker, coorientadora desta tese, em parceria com a Dra. Fabiana Araújo, através de recursos do projeto “Qualidade da disponibilidade hídrica e proposição de técnicas de mitigação frente às mudanças climáticas na região semiárida brasileira” (Projeto Universal-CNPq n. 407783/2016-4). No capítulo 2, intitulado “Potencial de fertilização interna de fósforo de um reservatório semiárido: estudo em escala experimental”, foi realizada a quantificação das formas de fósforo presentes no sedimento e ainda um experimento de liberação de fósforo do sedimento, para quantificar as taxas potenciais de fertilização interna. Este capítulo foi submetido na revista *Acta Limnológica Brasiliensis* e está atualmente em revisão. Já o terceiro capítulo da tese tem como título “Controle da fertilização interna de fósforo por meio da aplicação de coagulantes e argilas em água e sedimento de reservatório semiárido susceptível a ressuspensão”. Nele foram realizados três experimentos: (1) ensaios de sedimentação de cianobactérias e fósforo total da água de um reservatório eutrofizado, através da aplicação de coagulantes (inorgânico e orgânico) e argilas (natural e modificada); (2) experimento de inativação de fósforo no sedimento através da aplicação dos produtos anteriormente citados, através da formação de barreira adsorvente ou ainda camada de capeamento acima do sedimento; (3) agitação superficial da coluna d’água simulando um evento de ressuspensão do sedimento, para verificar a eficiência da técnica anteriormente mencionada.

RESUMO

A eutrofização é reconhecidamente um dos principais problemas que provocam a deterioração dos ecossistemas aquáticos, resultando em perdas econômicas e de biodiversidade. A principal implicação do processo de eutrofização é a ocorrência de florações de cianobactérias, as quais podem produzir toxinas que têm efeitos diretos sobre a saúde humana e provocam aumento nos custos de tratamento da água. Em regiões semiáridas há ocorrência de longos períodos de estiagem, favorecendo a concentração de nutrientes e as florações de cianobactérias em mananciais, e comprometendo a qualidade da água para o consumo humano. Dentro dessa problemática, o fósforo (P) merece destaque, por ser um dos principais atores do processo de eutrofização. Muitos esforços têm sido empregados para reduzir as cargas desse nutriente em mananciais, tanto de fontes externas, proveniente da contribuição do uso e ocupação da bacia hidrográfica, quanto as fontes internas, como a liberação do P do sedimento. Além disso, a determinação das formas P presentes no sedimento é um fator chave para prever o mecanismo de liberação ativo no sistema. Sendo assim, o objetivo geral desta tese foi identificar e quantificar as fontes externas e internas de fósforo em mananciais do semiárido brasileiro, a fim de subsidiar a mitigação da eutrofização. Para identificarmos as fontes externas, principalmente fontes difusas de poluição, avaliamos a uso e cobertura do solo de diferentes sub-bacias e sua potencial influência na qualidade da água de reservatórios tropicais semiáridos. A hipótese levantada foi de que sub-bacias com maior percentual de solo exposto, área urbana e vegetação esparsa são mais susceptíveis à eutrofização devido ao aporte de nutriente alóctone, apresentando maiores valores de nutrientes, sólidos e biomassa. Nossos resultados refutaram a hipótese. O reservatório Epitácio Pessoa apresentou baixas concentrações de nutrientes, sólidos e clorofila apesar dos maiores indícios de solo exposto e atividade agrícola na sub-bacia do Alto Paraíba (PB). Em contrapartida o reservatório Boqueirão de Parelhas apresentou concentrações de nutrientes, sólidos e biomassa mais elevadas, apesar da sub-bacia do Rio Seridó (RN) possuir os maiores percentuais de vegetação densa. Sendo assim, os resultados desse estudo sugerem que outras fontes, que não as difusas, podem ser responsáveis pela intensificação da eutrofização em Boqueirão de Parelhas. Para investigar essa lacuna, avaliamos o potencial de fertilização interna de fósforo do reservatório Boqueirão de Parelhas em escala experimental. Para isso quantificamos as frações de fósforo do sedimento e a taxa de liberação. Os resultados mostraram que ambientes mais quentes e alcalinos, como os da região semiárida, são suscetíveis à liberação de P ligado ao alumínio dos sedimentos. Este trabalho também apresentou que os níveis de P no sedimento antes e depois do experimento não foram significativamente diferentes porque a quantidade de P no sedimento é muito maior do que o P liberado. Mas a quantidade de P liberada já é elevada para a água, enfatizando a importância do sedimento como fonte de nutrientes que alimentam o processo de eutrofização. Sendo assim, como uma sugestão de mitigação da eutrofização, foi avaliada a aplicação da técnica de geoengenharia, em escala laboratorial, a fim de verificar a eficiência da aplicação de coagulantes e argilas, isolados e combinados, no controle da fertilização interna de P de um reservatório eutrófico em região tropical semiárida. A aplicação isolada de coagulantes tem ação efetiva na sedimentação de cianobactérias e fósforo total da água de um ambiente eutrofizado. Para a inativação do fósforo no sedimento ou mesmo minimização do seu fluxo é necessário um material com alta capacidade de adsorção de fósforo, como a bentonita modificada com lantânio (BML). Sendo assim, para um efeito completo no controle da eutrofização, é necessária a aplicação conjunta de coagulante e argila (*Floc & Lock*).

Palavras-Chave: Eutrofização. Fertilização interna. Geoengenharia. Qualidade da água.

ABSTRACT

Eutrophication is recognized as one of the main problems that cause the deterioration of aquatic ecosystems, resulting in economic and biodiversity losses. The main implication of the eutrophication process is the occurrence of cyanobacterial blooms, which can produce toxins that have direct effects on human health and cause an increase in water treatment costs. In semi-arid regions, long periods of drought occur, favoring the concentration of nutrients and cyanobacterial blooms in water sources, and compromising the quality of water for human consumption. Within this problem, phosphorus (P) deserves to be highlighted, as it is one of the main actors in the eutrophication process. Many efforts have been made to reduce the loads of this nutrient in water sources, both from external sources, resulting from the contribution of the use and occupation of the hydrographic basin, as well as internal sources, such as the release of P from the sediment. In addition, the determination of the P forms present in the sediment is a key factor to predict the active release mechanism in the system. Thus, the general objective of this thesis was to identify and quantify the external and internal sources of phosphorus in springs in the Brazilian semiarid region, in order to subsidize the mitigation of eutrophication. In order to identify external sources, mainly diffuse sources of pollution, we evaluated the use and land cover of different sub-basins and their potential influence on the water quality of semi-arid tropical reservoirs. The hypothesis raised was that sub-basins with a higher percentage of exposed soil, urban area and sparse vegetation are more susceptible to eutrophication due to the inflow of alien nutrients, with higher values of nutrients, solids and biomass. Our results refuted the hypothesis. The Epitácio Pessoa reservoir showed low concentrations of nutrients, solids and chlorophyll despite the greatest evidence of exposed soil and agricultural activity in the Alto Paraíba (PB) sub-basin. In contrast, the Boqueirão de Parelhas reservoir showed higher concentrations of nutrients, solids and biomass, despite the sub-basin of the Seridó River (RN) having the highest percentages of dense vegetation. Therefore, the results of this study suggest that sources other than diffuse sources may be responsible for the intensification of eutrophication in Boqueirão de Parelhas. To investigate this gap, we evaluated the potential for internal phosphorus fertilization of the Boqueirão de Parelhas reservoir on an experimental scale. For this we quantify the phosphorus fractions of the sediment and the release rate. The results showed that warmer and alkaline environments, such as those in the semiarid region, are susceptible to the release of P linked to aluminum from sediments. This work also showed that the levels of P in the sediment before and after the experiment were not significantly different because the amount of P in the sediment is much greater than the released P. But the amount of P released is already high for water, emphasizing the importance of sediment as a source of nutrients that feed the eutrophication process. Therefore, as a suggestion for mitigating eutrophication, the application of the geoengineering technique, on a laboratory scale, was evaluated in order to verify the efficiency of the application of coagulants and clays, isolated and combined, in the control of the internal fertilization of P of a eutrophic reservoir in tropical semiarid region. The isolated application of coagulants has an effective action on sedimentation of cyanobacteria and total phosphorus in the water of an eutrophic environment. To inactivate phosphorus in the sediment or even minimize its flow, a material with a high phosphorus adsorption capacity, such as lanthanum modified bentonite (BML), is required. Therefore, for a complete effect in the control of eutrophication, the joint application of coagulant and clay (Floc & Lock) is necessary.

Key-words: Eutrophication. Internal Loading. Geoengineering. Water quality.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1: Localização dos reservatórios Boqueirão de Parelhas e Epitácio Pessoa.....32

Figura 2: Índice de Vegetação da Diferença Normalizada (IVDN) para: a) a sub-bacia do rio Seridó (do reservatório Boqueirão de Parelhas); b) a sub-bacia alto Paraíba (do reservatório Epitácio Pessoa); a) aproximação do reservatório Boqueirão de Parelhas; e d) aproximação do reservatório Epitácio Pessoa. Classificação realizada através de imagem do satélite Landsat 8, de novembro de 2015. Sistema de coordenadas UTM, zona 25 S, sistema de referência SIRGAS 2000.....34

Figura 3: Classificação do uso e ocupação do solo (a) Sub-bacia do rio Seridó, pertencente ao reservatório Boqueirão de Parelhas (BP) e (b) Sub-bacia Alto rio Paraíba, pertencente ao açude Epitácio Pessoa (EP). Classificação obtida a partir de imagens do Landsat 8 de novembro de 2015, no sistema de coordenadas UTM, zona 24 S, sistema de referência SIRGAS 2000.....35

Figura 4: Concentrações de a) nitrogênio, b) fósforo, c) clorofila e d) sólidos na água dos reservatórios Boqueirão de Parelhas (BP) e Epitácio Pessoa (EP), coletada superficialmente, nos meses de agosto, setembro e outubro de 2016. Níveis de significância: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$. A linha tracejada em (b) corresponde à quantidade de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto em (c) corresponde a $15 \mu\text{g L}^{-1}$, quantidade de PT e clorofila, respectivamente, necessária para considerar o corpo hídrico eutrófico, segundo Thornton e Rast (1993).....36

CAPÍTULO 2

Figura 1. Área de estudo: a) bacia hidrográfica de Piranhas-Açu e b) açude Boqueirão de Parelhas, com ponto de coleta (ponto vermelho e branco) próximo à barragem (traço preto). A área de superfície em 2018 é ilustrada pela área em azul claro na figura b e foi determinada por meio de uma imagem do Google Earth de outubro de 2018. A área em azul escuro representa a área de superfície máxima que é alcançada quando os reservatórios atingem seu volume máximo.....47

Figura 2. Variação do fósforo reativo solúvel (FSR) na água de cobertura do reservatório do Boqueirão durante os 21 dias de experimento. a) A 28°C , em condições óxidas e valores de pH 6, 8 e 10; b) A 28°C , em condições anóxicas e valores de pH 6, 8 e 10; c) A 32°C , em condições óxidas e valores de pH 6, 8 e 10; d) A 32°C , sob condições anóxicas e valores de pH 6, 8 e 10. OXI = tratamento óxico (oxigênio dissolvido $> 5 \text{ mg L}^{-1}$) e ANOX = tratamento anóxico (oxigênio dissolvido $< 1 \text{ mg L}^{-1}$).....52

Figura 3. Fluxo de fósforo / taxa de liberação de fósforo (Pflux, $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do sedimento para a água do reservatório do Boqueirão após os 21 dias de experimento para diferentes variações de pH (6, 8 e 10), oxigênio (condições óxicas e anóxicas) e temperatura (28°C e 32°C). Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$. OXI = tratamento óxico (oxigênio dissolvido $> 5 \text{ mg L}^{-1}$), ANOX = tratamento anóxico (oxigênio dissolvido $< 1 \text{ mg L}^{-1}$).....53

Figura 4. Formas de fósforo (P) a) em massa (mg kg^{-1}) e b) em porcentagem (%) presente nos 10 cm superiores do sedimento do reservatório do Boqueirão. *Antes = P antes do experimento. BD = ditonito de bicarbonato. OXI = tratamento óxico ($\text{DO} > 5 \text{ mg L}^{-1}$), ANOX = tratamento anóxico ($\text{DO} < 1 \text{ mg L}^{-1}$).....54

CAPÍTULO 3

Figura 1: a) Concentrações de clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$), turbidez (UT); b) fósforo total (PT, $\mu\text{g L}^{-1}$), fósforo reativo solúvel (FRS, $\mu\text{g L}^{-1}$) e valores de pH em alíquotas retiradas dos topos dos tubos utilizados na etapa 3 dos ensaios de sedimentação (*Floc & Sink*) com água do reservatório Boqueirão de Parelhas e aplicação de doses fixas de Policloreto de alúminio (PAC, 2 mg L^{-1}), Tanfloc (TAN, 10 mg L^{-1}), Bentonita Modificada com Lantânio (BML, 100 mg L^{-1}) e Bentonita Natural (BEN, 100 mg L^{-1}). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey para $p \leq 0,05$74

Figura 2: Densidade de cianobactérias (ind mL^{-1}) em alíquotas retiradas dos topos dos tubos utilizados na etapa 3 dos ensaios de sedimentação (*Floc & Sink*) com água do reservatório Boqueirão de Parelhas e aplicação de doses fixas de Policloreto de alúminio (PAC, 2 mg L^{-1}), Tanfloc (TAN, 10 mg L^{-1}), Bentonita Modificada com Lantânio (BML, 100 mg L^{-1}) e Bentonita Natural (BEN, 100 mg L^{-1}). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey para $p \leq 0,05$75

Figura 3: Variação da concentração de fósforo reativo solúvel (FRS, $\mu\text{g L}^{-1}$) na água sobrejacente ao sedimento do reservatório Boqueirão de Parelhas em microcosmos, durante 49 dias, após aplicação de coagulantes (2 mg L^{-1} de PAC e 10 mg L^{-1} TAN) e argilas (50 mg L^{-1} + dose para capeamento de 11,3 g de BML e BEN) de forma a) isolada e b) combinada.....76

Figura 4: Variação da concentração de fósforo reativo solúvel (FRS, $\mu\text{g L}^{-1}$) na água sobrejacente ao sedimento do reservatório Boqueirão de Parelhas em microcosmos, durante 49 dias, após aplicação de coagulantes (2 mg L^{-1} de PAC e 10 mg L^{-1} TAN) e argilas (50 mg L^{-1} + dose para capeamento de 11,3 g de BML e BEN) de forma a) isolada e b) combinada.....77

Figura 5: Fluxo de lançamento de P a partir dos sedimentos para a coluna d'água ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) após a) 42 dias de experimento com água e sedimento de Boqueirão de Parelhas; e b) após 49 dias, incluindo efeito de simulação de ressuspensão. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey para $p \leq 0,05$78

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1: Áreas e percentagens de cada classe de uso e cobertura das sub-bacias estudadas..36

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Média, mínimo, máximo e desvio padrão das variáveis físico-químicas e clorofila-a na água do reservatório do Boqueirão analisadas mensalmente de novembro de 2017 a março de 2018.....51

CAPÍTULO 3

Tabela 1: Características físico-químicas e biológicas iniciais da água utilizada nos experimentos, coletada na superfície e no fundo do reservatório Boqueirão de Parelhas, em março de 2019.....71

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	14
<i>Eutrofização e importância do controle do fósforo</i>	14
<i>Fatores que interferem na fertilização interna de fósforo</i>	15
<i>Formas de fósforo nos sedimentos</i>	18
<i>Controle da eutrofização e da fertilização interna de fósforo</i>	19
OBJETIVOS DA TESE	22
REFERÊNCIAS	22
CAPÍTULO 1:	28
INFLUÊNCIA DO USO E COBERTURA DO SOLO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS NA QUALIDADE DA ÁGUA DE RESERVATÓRIOS TROPICAIS SEMIÁRIDOS	28
Introdução	30
Materiais e Métodos	31
<i>Área de Estudo</i>	31
<i>Classificação de uso e cobertura do solo</i>	32
<i>Índice de vegetação</i>	33
<i>Amostragens e análises de água</i>	33
<i>Análises estatísticas</i>	33
Resultados	34
Discussões	37
Conclusões	40
Referências	40
CAPÍTULO 2:	43
POTENCIAL DE FERTILIZAÇÃO INTERNA DE FÓSFORO DE UM RESERVATÓRIO SEMIÁRIDO: ESTUDO EM ESCALA EXPERIMENTAL	43
Introdução	45
Materiais e Métodos	47
<i>Área de Estudo</i>	47
<i>Amostragens</i>	48
<i>Análises de Água</i>	48
<i>Análises de Sedimento</i>	49
<i>Experimento de Liberação de Fósforo</i>	49
<i>Análises Estatísticas</i>	50
Resultados	50
Discussões	54
Conclusões	59
Referências	59
CAPÍTULO 3:	64
CONTROLE DA FERTILIZAÇÃO INTERNA DE FÓSFORO POR MEIO DA APLICAÇÃO DE COAGULANTES E ARGILAS EM ÁGUA E SEDIMENTO DE RESERVATÓRIO SEMIÁRIDO SUSCEPTÍVEL A RESSUSPENSÃO	64
Introdução	66
Materiais e Métodos	68
<i>Área de estudo e amostragem</i>	68
<i>Análise das amostras</i>	69
<i>Produtos utilizados nos experimentos</i>	69

<i>Ensaio de sedimentação</i>	70
<i>Experimento de capeamento do sedimento</i>	71
<i>Simulação de ressuspensão do sedimento</i>	72
<i>Análises estatísticas</i>	73
Resultados.....	73
<i>Caracterização inicial da água utilizada nos experimentos</i>	73
<i>Ensaio de sedimentação</i>	74
<i>Experimento de capeamento e simulação de ressuspensão</i>	75
Discussões	78
Conclusões.....	82
Referências	83
CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
ANEXO 1	89
Artigo publicado na Journal of Hyperspectral Remote Sensing.....	89

INTRODUÇÃO GERAL

Eutrofização e importância do controle do fósforo

A eutrofização é um problema global que provoca graves danos aos ecossistemas aquáticos. Esse processo pode ser definido como o enriquecimento das águas por nutrientes, tipicamente fósforo (P) e nitrogênio (N), resultando no crescimento fitoplanctônico, com consequente alteração da estrutura e função desses ecossistemas (DODDS et al., 2009). Esse enriquecimento pode ser de ordem natural, quando depende somente das características naturais da bacia hidrográfica (SMITH; SCHINDLER, 2009), ou de origem artificial, quando deve-se à atividades antrópicas, essas por sua vez podem ser fontes externas (pontuais e/ou difusas) ou internas ao próprio sistema, tendo como principal fonte os sedimentos (SCHINDLER, 2006).

Além do aumento da biomassa algal, o aporte de nutrientes no sistema pode estimular a decomposição da matéria orgânica e depleção do oxigênio dissolvido, podendo provocar morte de organismos aeróbios, perda da qualidade cênica do ambiente e problemas no tratamento da água, caso seja um reservatório para abastecimento humano (PAERL; OTTEN, 2013). Em alguns casos observa-se a dominância de cianobactérias, microorganismos que potencialmente podem produzir toxinas e ter efeitos diretos sobre a saúde humana, provocando danos ao fígado, lesões na pele, diarreias, tontura, náuseas, taquicardia e até mesmo levar a morte (HUSZAR et al., 2000; DITTMANN; WIEGAND, 2006).

Regiões semiáridas são caracterizadas por altas temperaturas e baixas precipitações anuais (entre 400 e 800 mm), porém que ocorrem de maneira concentrada (em poucos dias do ano) e com alta intensidade (COSTA et al., 2009; BARBOSA; MEDEIROS; BRASIL, JANDESON; et al., 2012). Além disso, é possível destacar ainda os solos rasos com pouca cobertura devido à vegetação esparsa (OYAMA; NOBRE, 2004). Essas características peculiares destacam a poluição difusa como protagonista no processo de eutrofização, visto que tornam os solos mais susceptíveis à erosão e aumento do potencial de carreamento de nutrientes para os corpos d'água. Dessa forma, atividades como agricultura e pecuária no entorno de reservatórios podem resultar na intensificação da eutrofização, com consequente aumento da ocorrência de florações de cianobactérias, tornando águas impróprias para consumo e irrigação (BOUVY et al., 2000; HUSZAR et al., 2000; MEDEIROS et al., 2015; BRASIL et al., 2016).

Em anos recentes, eventos extremos, como secas prolongadas, vêm sendo vivenciados com maior gravidade e o período entre eles parece ter se tornado mais curto em algumas regiões (MISHRA; SINGH, 2010). Modelos de mudanças climáticas globais estão prevendo maior frequência desses eventos (IPCC, 2014). Além disso, é previsto um aumento de 4° C ou mais na temperatura global nos próximos anos, o que pode afetar os ecossistemas aquáticos (IPCC, 2014).

Um ambiente aquático em estágio avançado de eutrofização não tem capacidade de recuperação de índices considerados de qualidade para a água, apenas com a resiliência do próprio sistema, por isso, o controle de nutrientes é de grande importância para obtenção de qualidade e biodiversidade. Dentro desta temática, por estar em menor disponibilidade para a demanda algal em muitos ecossistemas aquáticos (VREDE et al., 2009) e pela possibilidade de ser diminuído a concentrações limitantes mais facilmente que outros nutrientes (CARPENTER, 2008; SMITH; SCHINDLER, 2009), o fósforo tem sido foco para controle da eutrofização. Além disso, o controle do nitrogênio é mais complicado devido à capacidade de fixação de nitrogênio atmosférico por algumas espécies de cianobactérias (CONLEY et al., 2009).

A redução das cargas externas de fósforo é o primeiro passo para promover a mitigação da eutrofização. Nesse sentido, conhecer o uso do solo no entorno de reservatórios pode ser de extrema importância na tomada de decisão de quais as medidas podem ser aplicadas para minimizar o carreamento externo de nutrientes, preservando a qualidade do manancial. Na avaliação do uso da terra, as técnicas de SIG (Sistemas de Informações Geográficas) são reconhecidas como uma ferramenta poderosa (LIU et al., 2007). Entre as técnicas, a classificação de uso de forma automática ou semi-automática, por softwares de geoprocessamento e utilizando imagens de satélites, se configuram como uma das mais reconhecidas e eficazes (MOURI, 2015).

Em muitos casos, ecossistemas aquáticos eutrofizados respondem bem às reduções de cargas externas, porém, em alguns ambientes, pode haver um atraso ou até ineficácia na recuperação da qualidade da água (SHARPLEY et al., 2013). Uma das razões para isso é o acúmulo de fósforo no sedimento, que pode retornar para a coluna d'água. Dessa forma, uma redução significativa nas cargas externas, apesar de essencial, não é suficiente em alguns sistemas, sendo fundamental controlar também a fertilização interna.

Fatores que interferem na fertilização interna de fósforo

A entrada de fósforo no lago pode ocorrer tanto na forma particulada, podendo ser depositado diretamente no sedimento, quanto na forma dissolvida, como fosfato, forma mais assimilável pelos produtores primários. No sedimento, o fósforo torna-se constituinte de numerosos processos físicos, químicos e biológicos, podendo assim ser depositado de forma permanente ou ainda liberado para a coluna d'água por décadas, reduzindo a qualidade e evitando a recuperação do ambiente, mesmo após a redução das cargas externas de P (YU et al., 2017). Assim, o sedimento pode atuar como uma nova fonte poluente para a água (WU et al., 2001).

A investigação da liberação de P e dos mecanismos de imobilização em sedimentos é imprescindível para o entendimento da fertilização interna em lagos. O tema “liberação de fósforo do sedimento” ou ainda o termo “fertilização interna” é bem difundido no meio científico. Um dos primeiros trabalhos na temática foi escrito por Einsele, em 1936, onde se deu início ao desenvolvimento do conceito clássico do ciclo de ferro e fósforo e da liberação do fosfato em condições de anoxia, e da retenção em condições óxicas. O que Einsele descreveu, e que mais tarde foi amplamente difundido, é que durante um período de introdução de oxigênio no hipolímnio, fosfato férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), composto que possui uma forte capacidade de adsorver o fosfato, é precipitado (AMIRBAHMAN et al., 2003). Porém, quando o Fe^{3+} do composto $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é reduzido a Fe^{2+} , em ambiente anóxico, ele e o P adsorvido são liberados na coluna d'água, disponibilizando fosfato para os produtores primários (LAKE et al., 2007). Em pesquisas mais recentes, isso tem se modificado e as questões que regem a liberação de P do sedimento caracterizam-se por alta complexidade devido à associação de muitos fatores ambientais em escala real.

Diversos estudos já demonstraram que sedimentos de alguns lagos liberam fósforo em condições óxicas (LEE et al., 1976; BOSTRÖM et al., 1988; JENSEN; ANDERSEN, 1992), sugerindo que outros fatores, além do potencial redox e níveis de oxigênio, também estão envolvidos na liberação/retenção de fósforo do sedimento. Søndergaard et. al (2003) mencionaram alguns desses fatores: ressuspensão, temperatura, pH, estrutura biológica e concentrações de nitrato.

O vento pode afetar substancialmente a fertilização interna em lagos rasos. O baixo nível d'água do lago permite a ação do vento em toda coluna d'água, causando suspensão do sedimento e com isso, possibilitando o aumento da concentração de fósforo na água (FAN et al., 2001; SØNDERGAARD et al., 2003). Apesar de um mecanismo importante, a ressuspensão tem um efeito muito diferente de acordo com o ambiente de estudo, podendo promover liberação, como também retenção. Isso porque depende das características da água,

como oxigênio dissolvido, pH, comunidade biológica e do sedimento ressuspensionado. Concentrações elevadas de fósforo na água de um lago pode, em princípio, levar a uma absorção de P da água para o sedimento ressuspensionado, caso as partículas do sedimento agitadas tenham um potencial de adsorção/ligação de P (SØNDERGAARD, 2007). Um aumento no potencial de ligação também pode existir quando partículas de sedimentos ricos em ferro, de um ambiente pobre em oxigênio, são movimentadas para o ambiente mais oxidado na fase aquosa, dessa forma haverá retenção ao invés de liberação (SØNDERGAARD, 2007).

Estudos sobre liberação de P em eventos de ressuspensão são importantes também em aplicações de produtos químicos para a restauração de lagos eutróficos. Isso porque, em lagos, em que o sedimento sofre influência do vento, a técnica química de capeamento do sedimento pode não ser tão eficaz, devido à liberação do fósforo após um evento de ressuspensão (EGEMOSE et al., 2010; DOUGLAS et al., 2016; NOYMA et al., 2016). Isso porque pode haver o desprendimento do fósforo ou do produto químico aplicado nos primeiros dias do evento de ressuspensão, havendo necessidade de dias ou até mesmo meses para estabilização do material ressuspensionado (KLEEBERG et al., 2007; EGEMOSE et al., 2009, 2010).

Enquanto que a importância da temperatura na liberação de fósforo está presente desde investigações mais clássicas (JENSEN; ANDERSEN, 1992; BOERS et al., 1998) até as mais recentes (JIANG et al., 2008; SØNDERGAARD et al., 2013; WU et al., 2014). O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão química e processos químicos (SØNDERGAARD, 2007); pode estimular a mineralização da matéria orgânica no sedimento e provocar liberação de fosfato inorgânico (BOSTRÖM; PETTERSSON, 1982); e também têm um impacto direto na quantidade de oxigênio disponível porque a solubilidade do oxigênio na água depende da temperatura (WETZEL, 2001).

O pH da interface água-sedimento é um fator que pode afetar as reações de sorção-adsorção, precipitação-solubilização e oxidação-redução, exercendo controle sobre as concentrações de ferro, alumínio e cálcio disponíveis e influenciando a liberação de fósforo do sedimento (JIANG et al., 2008). O aumento do pH pode liberar o fósforo ligado com complexos metálicos devido à concorrência entre os íons hidroxila e os íons de fosfato ligados (KIM et al., 2004), bem como a drástica diminuição pode afetar a liberação de fósforo ligado à cálcio, apatita e carbonatos (DONG et al., 2011).

Existem ainda evidências de que invertebrados bentônicos podem inibir a liberação de P através do aumento de oxigênio para a interface água-sedimento (BOSTRÖM; PETTERSSON, 1982). Além disso, em lagos rasos, o peixe bentívoro pode ressuspender

sedimento, possuindo um importante papel na fertilização interna (SØNDERGAARD et al., 2003). Macrófitas submersas também podem influenciar o ciclo do fósforo negativamente e positivamente (SØNDERGAARD, 2007).

Há evidências de que o nitrato pode ser tão eficaz quanto o oxigênio no controle do ciclo redox do ferro (HEMOND; LIN, 2010). O nitrato pode tanto atuar diminuindo a demanda de oxigênio, apoiando a oxidação do material orgânico em um lago através da desnitrificação, como também sua redução pode ser acoplada diretamente a oxidação do ferro (HAUCK et al., 2001). Há ainda estudos que apontam o oxigênio e o nitrato como oxidantes que podem contribuir para a retenção de P nos sedimentos (SØNDERGAARD et al., 1999) e experimentos que demonstraram a inibição da liberação de P de núcleos de sedimentos de lagoas, por meio de aplicação de nitrato na camada de água próxima ao sedimento (HANSEN et al., 2003).

Formas de fósforo nos sedimentos

O fósforo pode estar presente no sedimento de diversas formas, já que possui afinidade por vários compostos orgânicos e inorgânicos. Por isso, o conteúdo do fósforo no sedimento dependerá da composição do mesmo, da taxa de sedimentação, das condições físico-químicas e da extensão dos processos de diagênese (GONSIORCZYK et al., 1998). A quantificação das formas de P no sedimento ocorre através de um procedimento sequencial, também conhecido por fracionamento, por meio de várias soluções extratoras.

Um dos primeiros exemplos desses esquemas de extração foi apresentado por Chang e Jackson em 1957 (WANG et al., 2013), sendo posteriormente desenvolvido por outros pesquisadores (WILLIAMS et al., 1971; LIJKLEMA et al., 1994). As metodologias de extração possuem algumas diferenças, porém, todas levam em consideração dois grupos de acordo com as diferenças de mobilidade: P móvel e P imóvel. A fração móvel pode ser facilmente liberada do sedimento para a água com mudanças nas condições ambientais, podendo permanecer no sedimento dos lagos por aproximadamente 10 anos, enquanto que o P imóvel pode alcançar aproximadamente 100 anos (REITZEL et al., 2007).

Por existir vários métodos de extração, existem várias nomenclaturas para as formas de fósforo no sedimento. Geralmente essas nomenclaturas estão associadas com o reagente extrator da fração. As frações de P podem ser caracterizadas, em ordem decrescente de biodisponibilidade potencial ou mobilidade, como: (1) P fracamente ligado na superfície do sedimento ou ainda presente na água intersticial, considerado imediatamente disponível

(KAISERLI et al., 2002; FYTIANOS; KOTZAKIOTI, 2005); (2) P ligado na superfície de óxidos e hidróxidos ferro e manganês, que pode ser liberada em condições anóxicas, devido à redução e dissolução do hidróxido de ferro (AMIRBAHMAN et al., 2013); (3) P ligado à óxidos de alumínio ou no interior de óxidos de ferro, podendo ser liberados em anoxia ou devido à elevado pH, já que são permutáveis com íons hidroxilas (OH^-) (KOZERSKI; KLEEBERG, 1998); (4) P ligado a cálcio, apatita e carbonatos, que só podem ser liberados em meio muito ácido, sendo considerados refratários ou imóveis (JIN et al., 2006).

Conhecer detalhadamente as frações que compõem a carga de P, ao invés de simplesmente o P total nos sedimentos é essencial, pois o fósforo total não pode prever corretamente o potencial do sedimento como fonte de fertilização interna (RYDIN, E, 2000).

Controle da eutrofização e da fertilização interna de fósforo

A redução da carga externa de nutrientes em um ecossistema aquático é a primeira medida que deve ser tomada para o controle da eutrofização. Contudo, ainda que tal medida seja empregada, a ciclagem interna de fósforo no sistema mantém os sintomas da eutrofização, o que pode prolongar a sua recuperação por décadas (COOKE et al., 2005). Nesse sentido, diversas técnicas de restauração de lagos eutróficos têm sido desenvolvidas e aplicadas nas últimas décadas, podendo ser dividida em: métodos físicos, métodos biológicos e métodos químicos.

Entre os métodos físicos podemos destacar, pela facilidade de execução, a técnica intitulada *flushing*, que consiste na redução da concentração de nutrientes através da diluição ou aumento da taxa de troca de água do lago (WELCH, 1981). Outro método físico é a remoção da camada hipolimnética de água rica em nutrientes e matéria orgânica e pobre em oxigênio (NURNBERG, 1987), pois a depleção do oxigênio dissolvido no hipólímnio provoca aumento da taxa de respiração aeróbia da biota aquática para que ocorra a degradação da matéria orgânica (COOKE et al., 2005). Além disso, pode ser ainda realizada a aeração do hipólímnio, o que pode diminuir a liberação de fósforo do sedimento ligado a compostos de ferro e manganês (que são liberados em situações de anoxia) (COOKE et al., 2005; AMIRBAHMAN et al., 2013). Porém, essas técnicas possuem limitações, como a necessidade de altas quantidades de água com poucos nutrientes dissolvidos, ou ainda necessidade de gasto energético com aeração (COOKE et al., 2005). Outra ação física é a retirada de sedimento, principalmente através da dragagem, que apesar de não necessitar da utilização de produtos químicos, pode ser inviável economicamente devido à utilização de equipamentos de

grande porte (WELCH; COOKE, 2005). Outras desvantagens são a necessidade de locais para disposição do material retirado, além da possível elevação da turbidez, liberação de nutrientes, matéria orgânica e substâncias tóxicas para a coluna d'água no momento da retirada de sedimento (SØNDERGAARD et al., 2000).

A biomanipulação é uma técnica bastante difundida na recuperação de lagos eutrofizados, tendo como objetivo a redução da biomassa algal e aumento da transparência da água do lago (GRANÉLI, 1999; SØNDERGAARD et al., 2000), através da manipulação da cadeia trófica. Uma das abordagens da biomanipulação, que pode funcionar tanto em ambientes temperados como tropicais, é a retirada de peixes bentívoros, pois esses organismos podem ressuspender o sedimento, aumentando a turbidez e liberando fósforo (VOLTA, 2013).

Um método químico de restauração que tem se tornando promissor é a geoengenharia, que possui a premissa de manipular os processos biogeoquímicos conhecidos para melhorar a estrutura e funções ecológicas dos ecossistemas (SPEARS et al., 2013; MACKAY, ELEANOR B. et al., 2014; LÜRLING; MACKAY; et al., 2016). A técnica é mais comumente utilizada com foco na rápida redução das concentrações de fósforo na coluna d'água, levando a uma redução da biomassa fitoplanctônica (MACKAY, ELEANOR B. et al., 2014). Em lagos rasos, essa abordagem vem sendo testada como uma forma de forçar uma mudança no estado ecológico de um sistema turvo e dominado por fitoplâncton para um estado de águas claras, por meio do impedimento da fertilização interna (MACKAY, et al., 2014).

A diversidade de produtos químicos utilizados em técnicas de geoengenharia vem crescendo e estes incluem sais metálicos e outros compostos como argilas. Quando adicionados à água, os produtos removem o fósforo dissolvido à medida que precipitam para os sedimentos, onde podem continuar a agir para reduzir a difusão de fósforo do sedimento do lago para a coluna de água por meio de mecanismos de adsorção (COOKE et al., 2005).

Coagulantes à base de ferro e alumínio são comumente utilizadas tanto no tratamento de águas e de efluentes, quanto como medida de restauração. Eles podem remover a matéria orgânica e inorgânica, e reduzir a concentração de fósforo total presente nas partículas suspensas após sedimentação (REITZEL et al., 2003). Os produtos à base de alumínio geralmente são mais utilizados em relação aos de ferro, por não depender das condições redox (COOKE et al., 2005). Entre os produtos à base de alumínio mais utilizados estão o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio (PAC). O PAC vem sendo utilizado em maior escala pelo fato de ser um composto pré-hidrolisado, o que permite o não consumo de hidroxilas, não reduzindo o pH da água após aplicação (JIANG; GRAHAM, 1998). Além disso, atua

numa ampla faixa de pH, possui menor sensibilidade a baixas temperaturas e necessita de menores doses, gerando menores concentrações de alumínio residual (JIANG; GRAHAM, 1998). Nos últimos anos, a utilização de coagulantes naturais como a quitosana (MUCCI et al., 2017; LUCENA-SILVA et al., 2019), tanfloc (HOU et al., 2018), moringa (GUTIÉRREZ et al., 2015; BARRADO-MORENO et al., 2016), entre outros, tem se tornado crescente, já que não apresentam toxicidade, são biodegradáveis e podem baratear os custos com a restauração.

O interesse por argilas naturais ou modificadas, com capacidade de adsorver fósforo também aumentou recentemente (SPEARS et al., 2013), dentre as quais se destacam argilas naturais ou enriquecidas com alumínio (GIBBS et al., 2011), ferro (ZAMPARAS et al., 2012) e lantânio (DOUGLAS et al., 2016). Muitos estudos mostram que a associação de um coagulante com uma argila pode ter um efeito mais positivo com relação ao uso dos produtos individualmente (LÜRLING; OOSTERHOUT, 2013; WAAJEN et al., 2015a, 2015b; ARAÚJO et al., 2016; NOYMA et al., 2016; LUCENA-SILVA et al., 2019). Isso porque em ambientes com a presença de, por exemplo, cianobactérias dotadas de vesículas de gás (aerótopos), a biomassa coagulada, conseqüentemente, passa a apresentar grande fluutuabilidade (WALSBY, 1994). Por isso, após a coagulação, são adicionadas argilas para auxiliar no processo de sedimentação, funcionando de forma que os flocos se tornem pesados e possam ser precipitados sem grandes dificuldades.

A combinação de coagulantes e argilas é denominada de técnica *Floc & Lock*, que combina uma baixa dose de flocculantes com adsorventes de fósforo em fase sólida visando o controle das florações de cianobactérias e da fertilização interna (LÜRLING; OOSTERHOUT, 2013). A aplicação da técnica *Floc & Lock* inicialmente elimina o fósforo total da coluna d'água a partir da remoção da massa de cianobactérias por sedimentação usando um coagulante e um composto argílico como agentes ativos do processo (LÜRLING; OOSTERHOUT, 2013). O composto argílico aplicado ainda realiza o bloqueio da carga interna de fósforo pela formação de uma fina barreira ativa na parte superficial do sedimento, técnica também conhecida como capeamento ou mesmo inativação do fósforo no sedimento (KIM; JUNG, 2010).

Embora a técnica combinada de coagulante e lastro tenha sido aplicada em muitos estudos, ainda há lacunas a preencher. Existe pouca informação sobre o efeito da combinação de flocculantes e lastros na liberação de cianotoxinas das células (MIRANDA et al., 2017). Outro aspecto pouco abordado em literatura a respeito das técnicas de geoengenharia é o efeito da aplicação combinada de coagulante e lastro na comunidade bentônica dos ambientes.

Isso porque, sabe-se que materiais de geoengenharia têm o potencial de modificar as condições na interface sedimento-água podendo afetar a comunidade de macroinvertebrados bentônicos (VOPEL et al., 2008), entretanto estas mudanças potenciais ainda permanecem em grande parte desconhecidas devido a uma ausência de dados (YIN; REN; et al., 2018).

OBJETIVOS DA TESE

À luz das informações anteriores, esta tese objetivou realizar a identificação e quantificação de fontes externas e internas de fósforo em mananciais do semiárido brasileiro, a fim de subsidiar o controle deste nutriente e conseqüentemente o controle da eutrofização. Com base nesse objetivo geral, foram desenvolvidos três objetivos específicos, divididos em capítulos desta tese:

(1) avaliar a relação de alguns parâmetros de qualidade da água com os usos e coberturas do solo das sub-bacias de dois reservatórios da região semiárida brasileira;

(2) determinar o potencial de carregamento interno de P de um reservatório eutrófico tropical semiárido, ao mesmo tempo em que se verifica os fatores determinantes que afetam as taxas de liberação de P; e

(3) avaliar a eficiência da aplicação de coagulantes e argilas no controle da fertilização interna de fósforo de um reservatório eutrófico em região tropical semiárida.

REFERÊNCIAS

- AMIRBAHMAN, A.; LAKE, B. A.; NORTON, S. A. Seasonal phosphorus dynamics in the surficial sediment of two shallow temperate lakes : a solid-phase and pore-water study. **Hydrobiologia**, v. 701, p. 65–77, 2013.
- AMIRBAHMAN, A.; PEARCE, A. R.; BOUCHARD, R. J.; NORTON, S. A.; KAHL, J. S. Relationship between hypolimnetic phosphorus and iron release from eleven lakes in Maine, USA. **Biogeochemistry**, v. 65, n. 3, p. 369–385, 2003.
- ARAÚJO, F.; BECKER, V.; ATTAYDE, J. L. Shallow lake restoration and water quality management by the combined effects of polyaluminium chloride addition and benthivorous fish removal: a field mesocosm experiment. **Hydrobiologia**, v. 778, n. 1, p. 243–252, 2016.
- BARBOSA, J. E. DE L.; MEDEIROS, E. S. F.; BRASIL, J.; et al. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 24, n. 1, p. 103–118, 2012.
- BARRADO-MORENO, M. M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; MARTÍN-GALLARDO, J. Microalgal removal with natural coagulants. **Phycologia**, v. 55, n. 6, p. 688–695, 2016.
- BOERS, P. C. M.; RAAPHORST, W. VAN; MOLEN, D. T. VAN DER. Phosphorus retention in sediments. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 31–39, 1998.
- BOSTRÖM, B.; ANDERSEN, J. M.; FLEISCHER, S.; JANSSON, M. Exchange of

- phosphorus across the sediment-water interface. **Hydrobiologia**, v. 244, p. 229–244, 1988.
- BOSTRÖM, B.; PETTERSSON, K. Different patterns of phosphorus release from lake sediments in laboratory experiments. **Hydrobiologia**, v. 92, p. 415–429, 1982.
- BOUVY, M.; FALCÃO, D.; MARINHO, M.; PAGANO, M.; MOURA, A. Occurrence of Raphidiopsis (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 23, n. 1, p. 13–27, 2000.
- BRASIL, J.; ATTAYDE, J. L.; VASCONCELOS, F. R.; DANTAS, D. D. F.; HUSZCAR, V. L. M. Drought-induced water-level reduction favors cyanobacteria blooms in tropical shallow lakes. **Hydrobiologia**, v. 770, p. 145–164, 2016.
- CARPENTER, S. R. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. **PNAS**, v. 105, n. 32, p. 11039–11040, 2008.
- CONLEY, D. J.; PAERL, H. W.; HOWARTH, R. W.; et al. Controlling Eutrophication : Nitrogen and Phosphorus. **Science**, v. 323, p. 1014–1015, 2009.
- COOKE, G. D.; WELCH, E. B.; PETERSON, S. A.; NICHOLS, S. A. **Restoration and managemet of lakes and reservoirs**. 3rd ed. 2005.
- COSTA, I. LVES S. DA; CUNHA, S. R. DE S.; PANOSSO, R.; et al. Dinâmica de cianobactérias em rservatórios eutróficos do semiárido do Rio Grande do Nortre. **Oecologia Brasilienses**, v. 13, n. 2, p. 382–401, 2009.
- DITTMANN, E.; WIEGAND, C. Cyanobacterial toxins - Occurrence, biosynthesis and impact on human affairs. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 50, n. 1, p. 7–17, 2006.
- DODDS, W. K.; BOUSKA, W. W.; EITZMANN, J. L.; et al. Eutrophication of U. S. Freshwaters: Analusis of Potential Economic Damages. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 1, p. 12–19, 2009.
- DONG, L. M.; YANG, Z. F.; LIU, X. H. Factors affecting the internal loading of phosphorus from calcareous sediments of Baiyangdian Lake in North China. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, n. 6, p. 1617–1624, 2011.
- DOUGLAS, G. B.; HAMILTON, D. P.; ROBB, M. S.; et al. Guiding principles for the development and application of solid-phase phosphorus adsorbents for freshwater ecosystems. **Aquatic Ecology**, v. 50, n. 3, p. 385–405, 2016.
- EGEMOSE, S.; REITZEL, K.; ANDERSEN, F.; FLINDT, M. R. Chemical lake restoration products: Sediment stability and phosphorus dynamics. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 985–991, 2010.
- EGEMOSE, S.; WAUER, G.; KLEEBERG, A. Resuspension behaviour of aluminium treated lake sediments: Effects of ageing and pH. **Hydrobiologia**, v. 636, n. 1, p. 203–207, 2009.
- FAN, C.; ZHANG, L.; QU, W. Lake sediment resuspension and caused phosphate release - A simulation study. **Journal of Environmental Sciences**, p. 406–410, 2001.
- FYTIANOS, K.; KOTZAKIOTI, A. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of northern greece. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 100, p. 191–200, 2005.
- GIBBS, M. M.; HICKEY, C. W.; ÖZKUNDAKCI, D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: Sediment incubations. **Hydrobiologia**, v. 658, n. 1, p. 253–275, 2011.
- GONSIORCZYK, T.; CASPER, P.; KOSCHEL, R. Phosphorus binding forms in the sediment of an oligotrophic and eutrophic hard water lake of the baltic lake district (Germany). **Water Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 51–58, 1998.
- GRANÉLI, W. Internal phosphorus loading in Lake Ringsjön. **Hydrobiologia**, v. 404, p. 19–26, 1999.

- GUTIÉRREZ, R.; PASSOS, F.; FERRER, I.; UGGETTI, E.; GARCÍA, J. Harvesting microalgae from wastewater treatment systems with natural flocculants: Effect on biomass settling and biogas production. **Algal Research**, v. 9, p. 204–211, 2015.
- HANSEN, J.; REITZEL, K.; JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake. **Hydrobiologia**, v. 492, p. 139–149, 2003.
- HAUCK, S.; BENZ, M.; BRUNE, A.; SCHINK, B. Ferrous iron oxidation by denitrifying bacteria in profundal sediments of a deep lake (Lake Constance). **FEMS Microbiology Ecology**, v. 37, n. 2, p. 127–134, 2001.
- HEMOND, H. F.; LIN, K. Nitrate suppresses internal phosphorus loading in an eutrophic lake. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3645–3650, 2010.
- HOU, J.; YANG, Z.; WANG, P.; et al. Changes in Microcystis aeruginosa cell integrity and variation in microcystin-LR and proteins during Tanfloc flocculation and floc storage. **Science of the Total Environment**, v. 626, p. 264–273, 2018.
- HUSZAR, V. L. M.; SILVA, L. H. S.; MARINHO, M.; DOMINGOS, P.; ANNA, C. L. S. Cyanoprokaryote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters. **Hydrobiologia**, p. 67–77, 2000.
- IPCC. Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers. **Ippc**, p. 31, 2014.
- JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. O. Importance of temperature , nitrate , and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow , eutrophic lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 37, n. 3, p. 577–589, 1992.
- JIANG, J. Q.; GRAHAM, N. J. D. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. **Water SA**, v. 24, n. 3, p. 237–244, 1998.
- JIANG, X.; JIN, X.; YAO, Y.; LI, L.; WU, F. Effects of biological activity , light , temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake , China. **Water Research**, v. 42, p. 2251–2259, 2008.
- JIN, X.; WANG, S.; PANG, Y.; CHANG WU, F. Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China. **Environmental Pollution**, v. 139, n. 2, p. 288–295, 2006.
- KAISERLI, A.; VOUTSA, D.; SAMARA, C. Phosphorus fractionation in lake sediments - Lakes Volvi and Koronia, N. Greece. **Chemosphere**, v. 46, n. 8, p. 1147–1155, 2002.
- KIM, G.; JUNG, W. Role of sand capping in phosphorus release from sediment. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 14, n. 6, p. 815–821, 2010.
- KIM, L.; CHOI, E.; GIL, K.; STENSTROM, M. K. Phosphorus release rates from sediments and pollutant characteristics in Han River , Seoul , Korea. **Science of the Total Environment**, v. 321, p. 115–125, 2004.
- KLEEBERG, A.; HUPFER, M.; GUST, G. Phosphorus entrainment due to resuspension in a lowland river, Spree, NE Germany - A laboratory microcosm study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 183, n. 1–4, p. 129–142, 2007.
- KOZERSKI, H.-P.; KLEEBERG, A. The Sediments and Benthic-Pelagic Exchange in the Shallow Lake Muggelsee (Berlin, Germany). **Internat. Rev. Hydrobiol.**, v. 83, n. 1, p. 77–112, 1998.
- LAKE, B. A.; COOLIDGE, K. M.; NORTON, S. A.; AMIRBAHMAN, A. Factors contributing to the internal loading of phosphorus from anoxic sediments in six Maine , USA , lakes. **Science of the Total Environment**, v. 373, p. 534–541, 2007.
- LEE, G. F.; SONZOGNI, W. C.; SPEAR, R. D. SIGNIFICANCE OF OXIC VS ANOXIC CONDITIONS FOR LAKE MENDOTA SEDIMENT PHOSPHORUS RELEASE. Proc. International Symposium on Interactions between Sediments and Fresh Water. **Anais...** v. 306, p.294–306, 1976.

- LIJKLEMA, L.; KOELMANS, A. A.; PORTIELJE, R. Water quality acts of sediment pollution and the role of early diagenesis. **Water Science and Technology**, v. 28, n. 8–9, p. 1–12, 1994.
- LIU, Y.; LV, X.; QIN, X.; et al. An integrated GIS-based analysis system for land-use management of lake areas in urban fringe. **Landscape and Urban Planning**, v. 82, n. 1, p. 233–246, 2007.
- LÜRLING, M.; MACKAY, E.; REITZEL, K.; SPEARS, B. M. Editorial – A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. **Water Research**, v. 97, p. 1–10, 2016.
- LÜRLING, M.; OOSTERHOUT, F. VAN. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. **Water Research**, , n. September 2015, 2013.
- MACKAY, E. B.; MABERLY, S. C.; PAN, G.; et al. Geoengineering in lakes : welcome attraction or fatal distraction ? **Inland Waters**, v. 4, p. 349–356, 2014.
- MEDEIROS, L. DE 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**, 2015.
- MIRANDA, M.; NOYMA, N.; PACHECO, F. S.; et al. The efficiency of combined coagulant and ballast to remove harmful cyanobacterial blooms in a tropical shallow system. **Harmful Algae**, v. 65, p. 27–39, 2017.
- MISHRA, A. K.; SINGH, V. P. A review of drought concepts. **Journal of Hydrology**, v. 391, n. 1–2, p. 202–216, 2010.
- MOURI, G. Assessment of land cover relocation incorporating the effects of human activity in typical urban and rural catchments for the design of management policies. **Environmental Science and Policy**, v. 50, p. 74–87, 2015.
- MUCCI, M.; NOYMA, N. P.; MAGALHÃES, L. DE; et al. Chitosan as coagulant on cyanobacteria in lake restoration management may cause rapid cell lysis. **Water Research**, v. 118, p. 121–130, 2017.
- NOYMA, N. P.; MAGALHÃES, L. DE; FURTADO, L. L.; et al. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. **Water Research**, v. 97, p. 26–38, 2016.
- OYAMA, M. D.; NOBRE, C. A. Climatic Consequences of a Large-Scale Desertification in Northeast Brazil : A GCM Simulation Study. **Journal of Climate**, v. 17, p. 3203–3213, 2004.
- PAERL, H. W.; OTTEN, T. G. Harmful Cyanobacterial Blooms: Causes, Consequences, and Controls. **Microbial Ecology**, v. 65, n. 4, p. 995–1010, 2013.
- REITZEL, K.; AHLGREN, J.; DEBRABANDERE, H.; et al. Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. **Biogeochemistry**, v. 82, p. 15–28, 2007.
- REITZEL, K.; HANSEN, J.; JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. Ø.; HANSEN, K. S. Testing aluminum addition as a tool for lake restoration in shallow , eutrophic Lake Sønderby , Denmark. **Hydrobiologia**, v. 506–509, p. 781–787, 2003.
- RYDIN, E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. **Water Research**, v. 34, n. 7, p. 2037–2042, 2000.
- SCHINDLER, D. W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. **Limnology and Oceanography**, v. 51, n. 1, p. 356–363, 2006.
- SHARPLEY, A.; JARVIE, H. P.; BUDA, A.; et al. Phosphorus Legacy: Overcoming the Effects of Past Management Practices to Mitigate Future Water Quality Impairment. **Journal of Environment Quality**, v. 42, n. 5, p. 1308, 2013.
- SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science : where do we go from here ?

- Trends in Ecology and Evolution**, v. 24, p. 201–207, 2009.
- SØNDERGAARD, M. **Nutrient dynamics in lakes - with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration**. 2007.
- SØNDERGAARD, M.; BJERRING, R.; JEPPESEN, E. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes. **Hydrobiologia**, v. 710, n. 1, p. 95–107, 2013.
- SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; JEPPESEN, E. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. **Hydrobiologia**, v. 408/409, p. 145–152, 1999.
- SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; JEPPESEN, E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. **Hydrobiologia**, p. 135–145, 2003.
- SØNDERGAARD, M.; JEPPESEN, E.; JENSEN, J. P.; LAURIDSEN, T. Lake restoration in Denmark. **Lakes and Reservoirs: Research and Management**, v. 5, n. 3, p. 151–159, 2000.
- SPEARS, B. M.; DUDLEY, B.; REITZEL, K.; RYDIN, E. Geo-engineering in lakes - A call for consensus. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 3953–3954, 2013.
- VOPEL, K.; GIBBS, M.; HICKEY, C. W.; QUINN, J. Modification of sediment-water solute exchange by sediment-capping materials: Effects on O₂ and pH. **Marine and Freshwater Research**, v. 59, n. 12, p. 1101–1110, 2008.
- VREDE, T.; BALLANTYNE, A.; MILLE-LINDBLOM, C.; et al. Effects of N : P loading ratios on phytoplankton community composition, primary production and N fixation in a eutrophic lake. **Freshwater Biology**, v. 54, n. 2, p. 331–344, 2009.
- WAAJEN, G.; OOSTERHOUT, F. VAN; DOUGLAS, G.; LÜRLING, M. Geo-engineering experiments in two urban ponds to control eutrophication. **Water Research**, v. 97, p. 69–82, 2015a.
- WAAJEN, G.; OOSTERHOUT, F. VAN; DOUGLAS, G.; LÜRLING, M. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant e Lanthanum modified bentonite treatment. **Water Research**, v. 97, p. 83–95, 2015b.
- WALSBY, A. E. Gas Vesicles. **MICROBIOLOGICAL REVIEWS**, v. 58, n. 1, p. 94–144, 1994.
- WANG, C.; ZHANG, Y.; LI, H.; MORRISON, R. J. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. **Limnology**, v. 14, n. 2, p. 147–157, 2013.
- WELCH, E. B.; COOKE, G. D. Internal Phosphorus Loading in Shallow Lakes : Importance and Control. **Lake and Reservoir Management**, v. 21, n. 2, p. 209–217, 2005.
- WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. Third Edit ed. San Diego: Acadmic Press, 2001.
- WILLIAMS, J. D. H.; SYERS, J. K.; HARRIS, R. F.; ARMSTRONG, D. E. Fractionation of Inorganic Phosphate in Calcareous Lake Sediments. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 35, p. 250–255, 1971.
- WU, F.; QING, H.; WAN, G. RESEARCH NOTE REGENERATION OF N , P AND Si NEAR THE SEDIMENT / WATER INTERFACE OF LAKES FROM SOUTHWESTERN. **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1334–1337, 2001.
- WU, YUNHAI; WEN, Y.; ZHOU, J.; WU, YUNYING. Phosphorus Release from Lake Sediments : Effects of pH , Temperature and Dissolved Oxygen. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 18, p. 323–329, 2014.
- YIN, H.; REN, C.; LI, W. Introducing hydrate aluminum into porous thermally-treated calcium-rich attapulgite to enhance its phosphorus sorption capacity for sediment internal loading management. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, n. May, p. 704–712, 2018.

- YU, J.; DING, S.; ZHONG, J.; et al. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 662–673, 2017.
- ZAMPARAS, M.; GIANNI, A.; STATHI, P.; DELIGIANNAKIS, Y.; ZACHARIAS, I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. **Applied Clay Science**, v. 62–63, p. 101–106, 2012.

CAPÍTULO 1:

INFLUÊNCIA DO USO E COBERTURA DO SOLO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS NA QUALIDADE DA ÁGUA DE RESERVATÓRIOS TROPICAIS SEMIÁRIDOS

(Publicado parcialmente na revista *Journal of Hyperspectral Remote Sensing* – ver anexo)

Resumo: A dificuldade de identificação de fontes difusas torna relevante o monitoramento da paisagem, uma vez que a classificação do uso e ocupação do solo de uma bacia hidrográfica é uma ferramenta eficiente na verificação de fontes difusas de poluição para os corpos hídricos. O objetivo desse estudo foi avaliar a relação de alguns parâmetros de qualidade da água com os usos e coberturas do solo de sub-bacias de dois reservatórios da região semiárida brasileira. A hipótese levantada foi de que bacias com maior percentual de solo exposto, área urbana e vegetação esparsa são mais susceptíveis à eutrofização devido ao aporte de nutriente alóctone, apresentando maiores valores de nutrientes, sólidos e biomassa. Foram estudados os reservatórios Epitácio Pessoa e Boqueirão de Parelhas, localizados na região semiárida brasileira. Para isso, foram realizadas coletas de água de ambos reservatórios, durante o período de agosto à outubro de 2016. A partir dessas amostras foram realizadas análises de fósforo total e dissolvido, nitrato, amônia, clorofila, sólidos dissolvidos e suspensos. Além disso, foram adquiridas imagens do satélite Landsat 8 para a realização do cálculo do Índice de Vegetação da Diferença Normalizada (IVDN), e para a classificação supervisionada do uso e ocupação das sub-bacias. Nossos resultados refutaram a hipótese. O reservatório Epitácio Pessoa apresentou baixas concentrações de nutrientes, sólidos e clorofila apesar dos maiores indícios de solo exposto e atividade agrícola na sub-bacia do Alto Paraíba (PB). Em contrapartida o reservatório Boqueirão de Parelhas apresentou concentrações de nutrientes, sólidos e biomassa mais elevadas, apesar da sub-bacia do Rio Seridó (RN) possuir os maiores percentuais de vegetação densa. Sendo assim, os resultados desse estudo sugerem que outras fontes, que não somente as difusas podem ser as responsáveis pela intensificação da eutrofização em Boqueirão de Parelhas.

Palavras-Chave: Atividades antrópicas, Eutrofização, Índice de Vegetação.

INFLUENCE OF THE USE AND COVERAGE OF THE BASIN SOIL ON THE QUALITY OF WATER IN SEMI-ARID TROPICAL RESERVOIRS

Abstract: The difficulty in identifying diffuse sources makes the monitoring of the landscape relevant, since the classification of the use and occupation of soil in a hydrographic basin is an efficient tool in verifying diffuse sources of pollution for water bodies. The objective of this study was to evaluate the relationship of some parameters of water quality with the uses and land cover of sub-basins of two reservoirs in the Brazilian semi-arid region. The hypothesis raised was that basins with a higher percentage of exposed soil, urban area and sparse vegetation are more susceptible to eutrophication due to the supply of alien nutrients, with higher values of nutrients, solids and biomass. The Epitácio Pessoa and Boqueirão de Parelhas reservoirs, located in the Brazilian semi-arid region, were studied. For this, water collections were carried out from both reservoirs, from August to October 2016. From these samples, analyzes of total and dissolved phosphorus, nitrate, ammonia, chlorophyll, dissolved and suspended solids were performed. In addition, images from the Landsat 8 satellite were acquired for calculating the Normalized Difference Vegetation Index (IVDN), and for the supervised classification of the use and occupation of the sub-basins. Our results refuted the hypothesis. The Epitácio Pessoa reservoir showed low concentrations of nutrients, solids and chlorophyll despite the greatest evidence of exposed soil and agricultural activity in the Alto Paraíba (PB) sub-basin. In contrast, the Boqueirão de Parelhas reservoir showed higher concentrations of nutrients, solids and biomass, despite the sub-basin of the Seridó River (RN) having the highest percentages of dense vegetation. Thus, the results of this study suggest that sources other than diffuse sources may be responsible for the intensification of eutrophication in Boqueirão de Parelhas.

Keywords: Anthropic activities, Eutrophication, Vegetation Index.

Introdução

A eutrofização é um processo natural que pode ocorrer em corpos d'água após séculos ou décadas de suprimento natural de nutrientes. Porém, quando associado a atividades antrópicas, o fenômeno torna-se mais acelerado, ocorrendo em um período de tempo menor, como décadas ou anos, podendo ser denominado de eutrofização artificial ou cultural, que é um dos problemas de qualidade da água mais comuns dos últimos anos (SMITH; SCHINDLER, 2009). O aumento da disponibilidade de nutrientes leva ao crescimento da comunidade fitoplanctônica e à incidência de cianobactérias potencialmente tóxicas, causando processos de decomposição da matéria orgânica e depleção significativa do oxigênio dissolvido, o que pode levar à perda de comunidades aquáticas aeróbias e gerar perdas na qualidade paisagística do meio ambiente (CARPENTER et al., 1998; LE MOAL et al., 2019).

A dificuldade de identificação de fontes difusas torna importante o monitoramento da paisagem, uma vez que a classificação do uso e ocupação do solo de uma bacia hidrográfica é uma ferramenta eficiente na verificação de fontes difusas de poluição para o corpo aquático (HAREGEWEYN et al., 2008). A avaliação das informações obtidas por meio de sensoriamento remoto tem gerado resultados satisfatórios, pela precisão dos resultados, pela agilidade na obtenção de dados e menor custo em relação aos métodos tradicionais (SÁ et al., 2008).

Modificações no uso e ocupação ou cobertura do solo de bacias hidrográficas podem contribuir para a variação das taxas de escoamento superficial, transporte de sedimentos e fluxo de nutrientes (ISMAIL; NAJIB, 2011), alterando significativamente os processos biológicos, físicos e químicos dos corpos d'água (MERTEN; MINELLA, 2002). Dessa forma, é fundamental investigar as atividades desenvolvidas nas bacias hidrográficas de reservatórios utilizados para abastecimento humano, para que seja possível garantir a qualidade ambiental do solo e da água (LI et al., 2015). Associado a isso, as regiões semiáridas podem ser bastante suscetíveis à poluição difusa devido às características peculiares da região, como solos rasos e com pouca cobertura vegetal (OYAMA; NOBRE, 2004). Além disso, a ocorrência de chuvas intensas em poucos dias, pode promover maior erosão e aumento do potencial de carreamento do solo da bacia para a água (HAREGEWEYN et al., 2008) e conseqüentemente contribuir para assoreamento e eutrofização do manancial.

Diversos estudos vêm, associando o monitoramento qualitativo de mananciais ao mapeamento da bacia hidrográfica, comprovando que as concentrações de nutrientes, matéria orgânica e sólidos suspensos possuem relação direta com os usos encontrados na bacia

(THOTHONG et al., 2011; KATSIAPI et al., 2012; XIE et al., 2014). Sendo assim, de acordo com o exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar a relação da qualidade da água de dois reservatórios da região semiárida brasileira com os usos e coberturas do solo de suas sub-bacias. Para este trabalho admite-se a hipótese de que bacias com maior percentual de solo exposto, área urbana e vegetação esparsa são mais susceptíveis à eutrofização devido ao aporte de nutriente alóctone, apresentando maiores valores de nutrientes, sólidos e biomassa algal.

Materiais e Métodos

Área de Estudo

O estudo foi realizado com os reservatórios Boqueirão de Parelhas (BP) e Epitácio Pessoa (EP), que pertencem às bacias hidrográficas do rio Piranhas-Açu e do rio Paraíba, respectivamente (Figura 1), região semiárida do Brasil. Os solos das sub-bacias estudadas são predominantemente Neossolo Litólico e Luvisolo Crômico, ambos jovens, subdesenvolvidos e rasos, típicos do semiárido brasileiro (EMBRAPA, 2018). A região sofreu com uma seca prolongada desde 2012, que provocou a diminuição considerável dos volumes hídricos dos corpos hídricos (ALVALÁ et al., 2017), atingindo também os reservatórios estudados, diminuindo suas áreas superficiais (Figura 1). No período de coleta, BP estava com cerca de 23% de seu volume máximo, enquanto EP estava com 11%.

Boqueirão de Parelhas (BP) foi construído em 1988, através do barramento do rio Seridó, sub-bacia estudada neste trabalho (Figura 1), e tem capacidade máxima de aproximadamente 85 milhões de metros cúbicos. Epitácio Pessoa (EP) foi construído em 1957, através do barramento do rio Paraíba. A bacia hidrográfica do rio Paraíba é dividida em quatro regiões: alto curso, médio curso e baixo curso do rio Paraíba, além da sub-bacia do rio Taperoá. EP está localizado na sub-bacia Alto Paraíba (Figura 1) e tem capacidade máxima de armazenamento de 418 milhões m³.

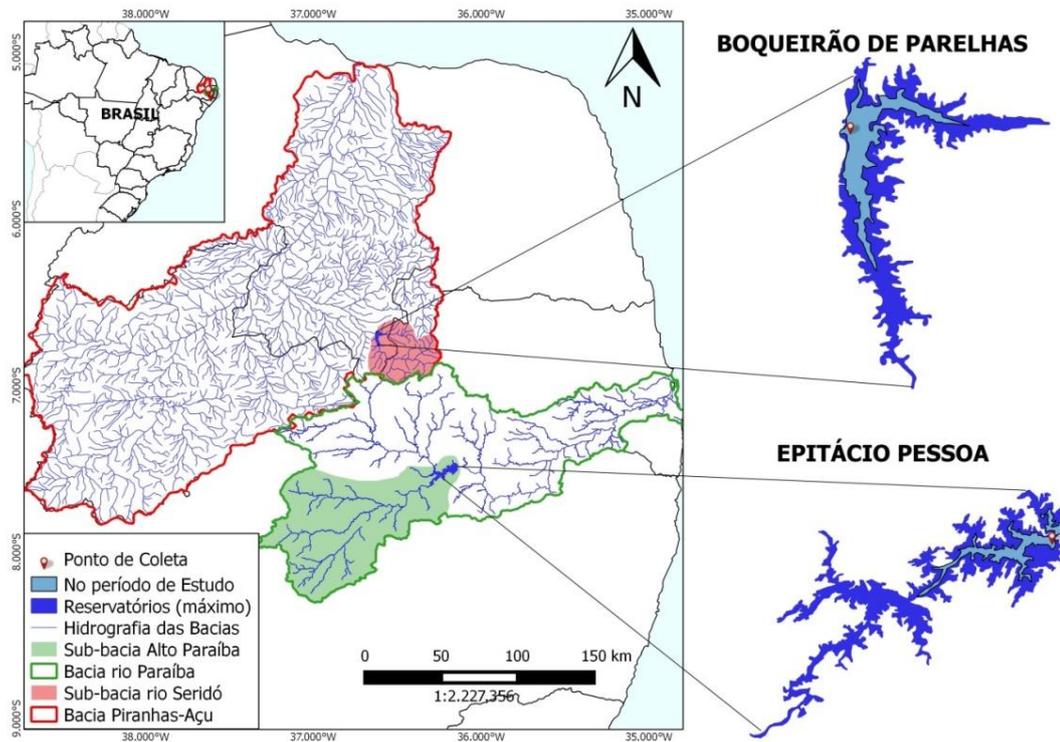


Figura 1: Localização dos reservatórios Boqueirão de Parelhas e Epitácio Pessoa.

Classificação de uso e cobertura do solo

Imagens orbitais captadas pelo Operational Land Imager (OLI), instalado no satélite Landsat-8 e disponibilizadas pelo United States Geological Survey (USGS, 2017), foram utilizadas para a realização deste trabalho. Foram utilizadas duas imagens captadas em 14 de novembro de 2015. O critério de escolha dessas imagens levou em consideração a proximidade da data de captação da água e um percentual de nuvem inferior a 20%. As bandas 4, 3 e 2 foram consideradas para compor a visualização em cor natural.

A classificação supervisionada do uso e cobertura do solo das sub-bacia de cada reservatório foi realizada através do *Plugin* de Classificação Semiautomática (SCP) do *software* de acesso livre QGIS. As classes foram divididas em: 1 - Água; 2 - Vegetação da área de inundação, que corresponde à vegetação que cresce no canal dos rios ou nas margens dos reservatórios, visto que o período de estiagem reduziu consideravelmente os níveis de água; 3 - Vegetação esparsa, que inclui algumas plantações, áreas de pastagem e até mesmo a vegetação natural característica do semiárido nos períodos de seca; 4 - Vegetação densa, que corresponde à vegetação natural da região que se encontra em bom estado de conservação; 5 - Solo exposto e; 6 - Urbano, que corresponde aos aglomerados que o satélite consegue identificar, visto que também existem outros pequenos povoados ou habitações

imperceptíveis ao satélite. Nas classes não há agricultura e pecuária diretamente, porém estes estão implícitos principalmente na classe 3 (vegetação esparsa).

Índice de vegetação

Para auxiliar na classificação, foi realizado no QGIS processamento do índice que representa a cobertura do solo, o Índice de Vegetação por Diferença Normalizada (IVDN) calculado pela equação 1. O NDVI foi proposto inicialmente por Rouse et al. (1973) e é utilizado principalmente em pesquisas ambientais, pois permite fazer análises sobre a cobertura vegetal de uma determinada região em diferentes escalas. É obtido pela razão entre a diferença da refletância no infravermelho próximo (IVP) e a refletância do vermelho (V), dividida, respectivamente, pela soma das mesmas. No caso do satélite Landsat-8, as bandas IVP e V são, respectivamente, 5 e 4. O índice pode variar de -1 a +1, com valores maiores e maior intensidade de vegetação.

$$\text{Equação 1: IVDN} = \frac{(\text{IVP} - \text{V})}{(\text{IVP} + \text{V})}$$

Amostragens e análises de água

As coletas das amostras de água foram realizadas em nos meses de agosto, setembro e outubro do ano de 2016. As amostras foram coletadas na superfície, por meio de garrafa de Van Dorn, em um ponto próximo à captação em ambos os reservatórios (Figura 1). Ao chegar ao laboratório, as amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro ($\varnothing=47\text{mm}$ e $1,2\ \mu\text{m}$ de porosidade), para análises de fósforo reativo solúvel (FRS) (MURPHY; RILLEY, 1962), Nitrato (MÜLLER e WIEDEMANN, 1955), sólidos dissolvidos (APHA, 2005) e clorofila-a, extraída com etanol 95% (JESPERSEN; CHISTOFFERSEN, 1987). Com a amostra bruta fora realizadas as análises de fósforo total (PT) (VALDERRAMA, 1981), amônia (APHA, 2005) e sólidos suspensos (APHA, 2005).

Para de trofia do sistema, foi utilizado classificação para ambientes semiáridos, em que considera-se eutrófico o manancial com valores de fósforo total acima de $50\ \mu\text{g L}^{-1}$ e de clorofila de $15\ \mu\text{g L}^{-1}$ (THORNTON; RAST, 1993).

Análises estatísticas

A fim de verificar diferenças significativas entre os reservatórios, com relação aos dados de água, foram realizados testes t não paramétricos com nível de significância de

$p < 0,05$. Com as variáveis da água e as porcentagens de uso do solo foi realizada uma correlação de Spearman, com significância de $p < 0,05$, para de encontrar as intensidades das relações destes conjuntos.

Resultados

Os pixels das imagens de satélite após o cálculo do IVDN apresentaram valores com maior frequência entre 0,2 e 0,6, com máximo de frequência, ou seja, maior quantidade de pixels no valor 0,26, para ambas as sub-bacias analisadas (Figura 2). Entretanto, a principal diferença observada, foram nos valores de 0,15-0,20, mais frequentes na sub-bacia de EP (Figura 2 b), e a faixa de valores 0,45-0,66, mais frequentes na sub-bacia de BP (Figura 2^a). Claramente a água foi representada pelos valores abaixo de 0,15. No entorno dos reservatórios (Figura 2 c, d), principalmente em BP (Figura 2d), é possível observar pixels nos de 0,66 acima, indicando alto índice de vegetação.

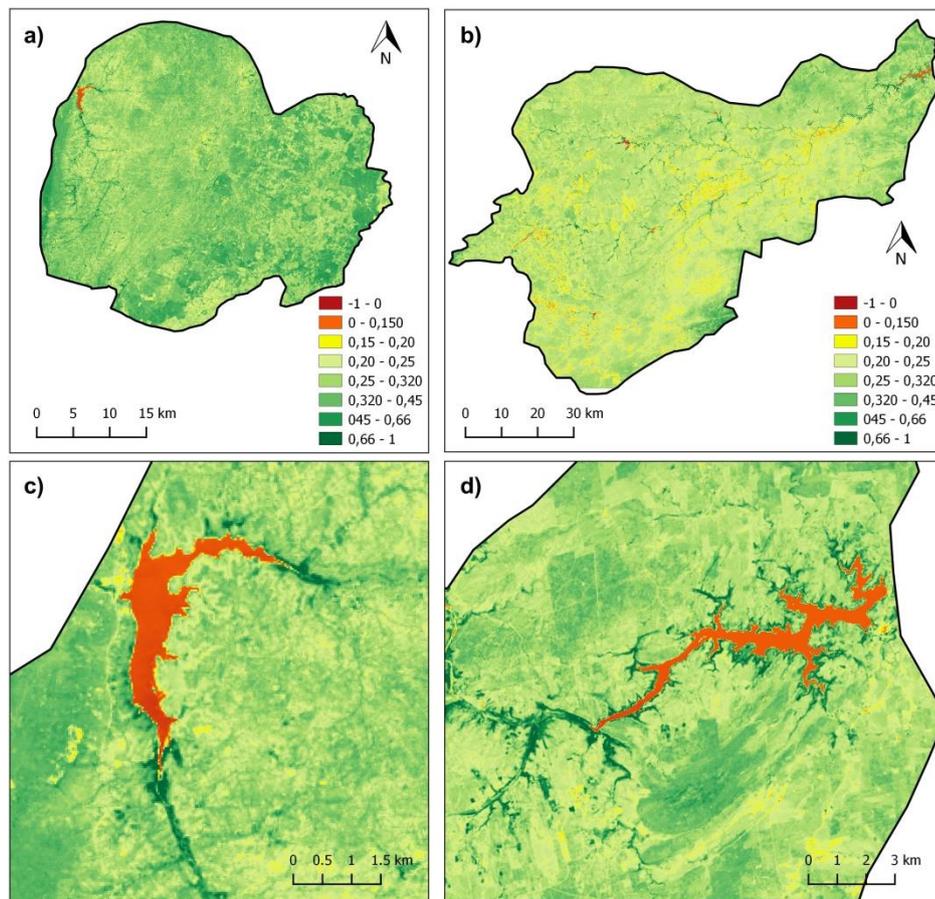


Figura 2: Índice de Vegetação da Diferença Normalizada (IVDN) para: a) a sub-bacia do rio Seridó (do reservatório Boqueirão de Parelhas); b) a sub-bacia alto Paraíba (do reservatório Epitácio Pessoa); a) aproximação do reservatório Boqueirão de Parelhas; e d) aproximação do reservatório Epitácio Pessoa. Classificação realizada através de imagem do satélite Landsat 8,

de novembro de 2015. Sistema de coordenadas UTM, zona 25 S, sistema de referência SIRGAS 2000.

As classificações supervisionadas das imagens de satélite permitiram a identificação de 6 classes de uso do solo: água, vegetação de inundação, vegetação esparsa, vegetação densa, solo exposto e urbano (Figura 3, Tabela 1). A classe vegetação de inundação, em maior quantidade presente na sub-bacia de EP, foi entendida como a vegetação presente na área alagável dos reservatórios ou trecho de rio, secos devido à escassez de chuvas e consequente diminuição de volume dos reservatórios no período estudado. Entretanto, esta classe em especial pode ter sido confundida com alguma área de vegetação densa, devido ao elevado IVDN de ambas as classes. A sub-bacia do rio Seridó, do reservatório BP teve uma área calculada de aproximadamente 1448 km² e um maior percentual de vegetação esparsa, seguido de vegetação densa (Figura 3, Tabela 1). Já a sub-bacia alto Paraíba, do reservatório EP, possui uma área de aproximadamente 5600 km², muito maior que BP, com grande percentual de vegetação esparsa e vegetação densa, assim como na sub-bacia de BP, com maior diferencial nos altos valores de solo exposto em relação a BP (Figura 3, Tabela 1). Ambas as sub-bacias são caracterizadas por um ambiente rural, ou seja, há baixo percentual de ocupação urbana, sendo muitas vezes esparsas e de difícil detecção através das imagens do satélite Landsat 8.

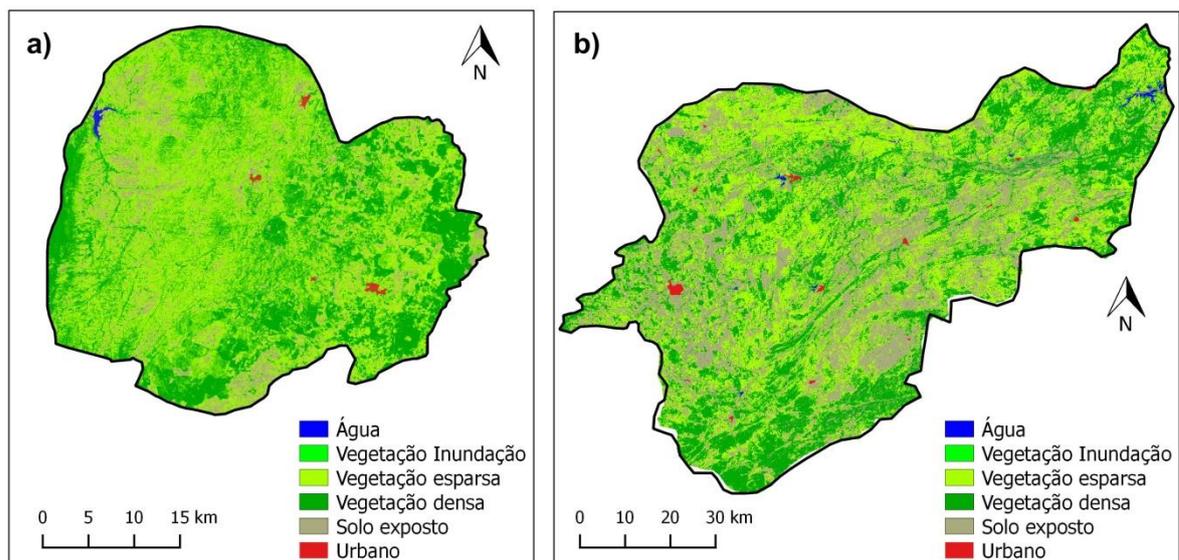


Figura 3: Classificação do uso e ocupação do solo (a) Sub-bacia do rio Seridó, pertencente ao reservatório Boqueirão de Parelhas (BP) e (b) Sub-bacia Alto rio Paraíba, pertencente ao açude Epitácio Pessoa (EP). Classificação obtida a partir de imagens do Landsat 8 de novembro de 2015, no sistema de coordenadas UTM, zona 24 S, sistema de referência SIRGAS 2000.

Tabela 1: Áreas e percentagens de cada classe de uso e cobertura das sub-bacias estudadas

Classes	Sub-bacia rio Seridó (Boqueirão de Parelhas)		Sub-bacia alto rio Paraíba (Epitácio Pessoa)	
	km ²	%	km ²	%
Água	0,43	0,03	2,19	0,04
Vegetação Inundação	0,6	0,04	5,59	0,09
Vegetação densa	453	31,3	954,56	16,68
Vegetação esparsa	784,8	54,2	2482,85	43,8
Solo Exposto	206,7	14,3	2166,28	38,6
Urbano	2,9	0,2	50,32	0,89
TOTAL	1448	100	5662	100

Em relação aos dados quantitativos dos reservatórios, BP apresentou valores significativamente mais elevados de amônia (Figura 4a), clorofila (Figura 4c) e sólidos suspensos (Figura 4d). Enquanto para nitrato (Figura 4a), fósforo total (Figura 4b), fósforo reativo solúvel (Figura 4b) e sólidos dissolvidos (Figura 4d) não apresentando diferenças significativas entre os reservatórios. Além disso, não foram encontradas correlações significativas entre as classes de uso e as variáveis de qualidade da água.

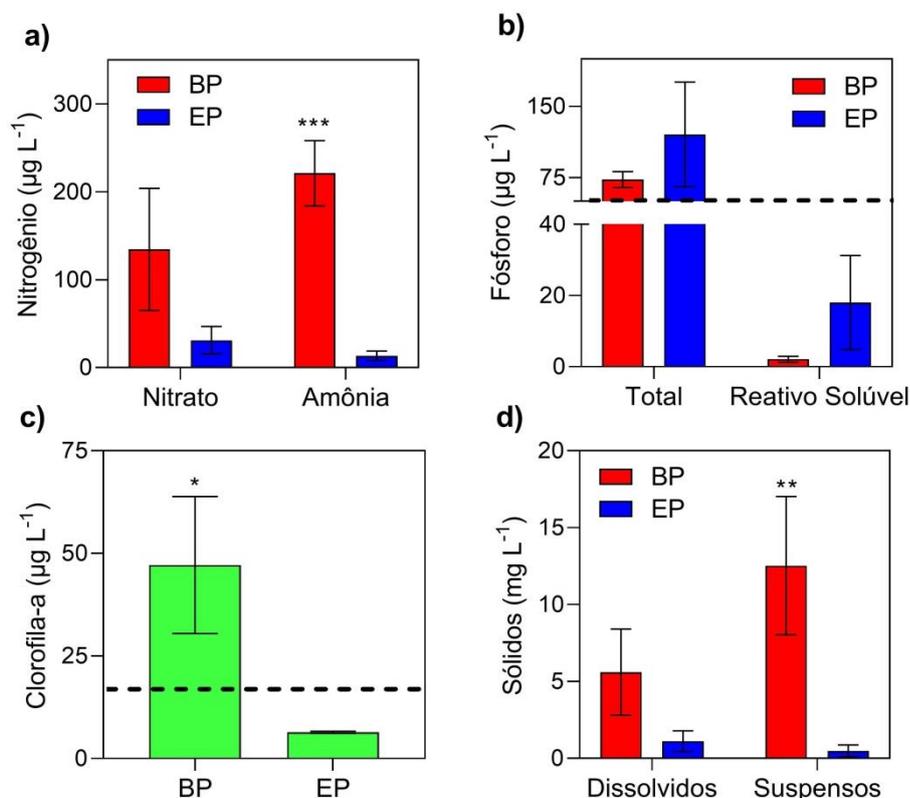


Figura 4: Concentrações de a) nitrogênio, b) fósforo, c) clorofila e d) sólidos na água dos reservatórios Boqueirão de Parelhas (BP) e Epitácio Pessoa (EP), coletada superficialmente, nos meses de agosto, setembro e outubro de 2016. Níveis de significância: * $p < 0,05$;

** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$. A linha tracejada em (b) corresponde à quantidade de $50\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto em (c) corresponde a $15\mu\text{g L}^{-1}$, quantidade de PT e clorofila, respectivamente, necessária para considerar o corpo hídrico eutrófico, segundo Thornton e Rast (1993).

Discussões

O IVDN é conhecido por ser um indicador de atividade fotossintética, com boa eficiência para análises em climas mais secos, podendo inclusive ser um indicativo de uso e cobertura do solo (LIESENBERG et al., 2007). Os valores deste índice podem variar de -1 a 1, sendo que: valores negativos, geralmente são considerados alvos não vegetais, principalmente água; de 0 a 0,2 ainda são alvos não vegetais, principalmente solo sem vegetação; de 0,2 a 0,45 considera-se vegetação esparsa; enquanto acima de 0,45 seria uma vegetação mais densa (FRANCISCO et al., 2012). Neste estudo, a água apresentou valores na faixa de 0 – 0,15, dessa forma, solo exposto e áreas urbanas provavelmente estão na faixa de valores 0,15 – 0,20, mais encontrado na sub-bacia de EP, enquanto os maiores valores ($< 0,45$) do índice, que indicam vegetação mais densa, foram mais frequente em BP. Ambas as sub-bacias apresentaram valores com maior frequência em torno de 0,26, característico de vegetação caatinga arbustiva (FRANCISCO et al., 2012). Os valores mínimos encontrados nas bacias foram em geral similares aos encontrados em regiões de caatinga, já os valores máximos são mais baixos comparados com outras localidades de clima semiárido (ESPIG et al., 2008). Isso que pode indicar que devido ao longo período de estiagem na região estudada houve diminuição considerável da vegetação densa, portanto, valores máximos baixos.

Em ambos os reservatórios, mas principalmente em EP, há uma maior predominância de pixels com valores acima de 0,66, característico de vegetação densa, nas margens do reservatório, o que poderia induzir a conclusão de que é sua área de proteção permanente (APP). Entretanto, a classificação de uso e ocupação comprovou que essas áreas de verde mais intenso são áreas de inundação do rio ou reservatório, fato também encontrado em outros estudos na região (MORAIS et al., 2014; CALADO, 2020). A classe vegetação de inundação, embora pouco expressiva em termos de quantidade de área, pode ser uma área preocupante, pois corresponde à região da bacia do reservatório que fica exposta no período de seca. O problema nessas áreas é que muitas vezes são utilizadas para plantio, especialmente plantações que são usadas para alimentação animal. Isso porque a área permanece úmida durante a estação seca, reduzindo a necessidade de irrigação, e os nutrientes que podem existir no sedimento exposto ainda são utilizados. Mesmo sem o uso de fertilizantes nesta região, não

é aconselhável o plantio nas áreas de várzea, nem nas Áreas de Proteção Permanente (APP) dos reservatórios, que correspondem a 100 m de distância da costa quando o lençol freático está em seu cota máxima (MORAIS et al., 2014). Quando se somam fertilizantes a esse plantio a situação é ainda mais grave, configurando-se como fonte certa de nutrientes para a água, intensificando o processo de eutrofização (LE et al., 2019).

Como mencionado anteriormente, a vegetação esparsa inclui locais onde há pouca vegetação nativa, que foi perdida devido à estação seca, áreas de gado ou pastagem ou alguns tipos de plantações. A classe agrícola não foi levada em consideração, pois a refletância apresentou padrões diferentes, provavelmente de acordo com cada cultura, às vezes confundida com vegetação densa ou esparsa. Porém, observando as imagens do local por meio do Google Earth, que possui uma melhor resolução espacial, foi possível verificar que a classe vegetação esparsa era predominantemente pastagem. Resultados similares foram encontrados em outros estudos que utilizaram sensoriamento remoto para classificação de uso e ocupação (MEDEIROS, 2016; MORAIS NETO, 2018). Na região semiárida, geralmente a pecuária é praticada em campo aberto e de forma extensiva, onde os rebanhos tem acesso a terras com vegetação natural esparsa, permitindo locomoção e alimentação (MEDEIROS, 2016). Entretanto, o intenso pisoteio dos animais, bem como de sua alimentação, degrada a mata nativa, o que pode levar ao seu desaparecimento, deixando o solo totalmente exposto. Portanto, podemos ainda considerar que a pecuária também está incluída na classe de solos expostos. A falta de manejo em ambientes semiáridos, aliada a grandes impactos antrópicos e a fragilidade da região contribuem para a degradação do solo (PEREIRA; TOMAZ, 2015). Porém, o fato de o solo ser um sistema aberto faz com que as consequências de uso e ocupação não se restrinjam ao solo, mas também a um efeito sobre a água.

Na avaliação dos parâmetros qualitativos da água, o fósforo total (PT) e a clorofila merecem destaque, visto que são utilizados para classificação de trofia de mananciais, pois enquanto o fósforo seria o principal causador da eutrofização (e foco no controle desse processo), a biomassa (clorofila) seria a resposta desse aumento de nutriente. Ambos os reservatórios apresentaram valores acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de fósforo, porém somente BP possui valor de clorofila acima de $15 \mu\text{g L}^{-1}$. Geralmente, o valor de biomassa algal é mais importante na classificação de trofia, pois significa que já houve resposta à causa do problema, que é aumento de P (THORNTON; RAST, 1993), logo, somente BP poderia ser classificado como eutrófico. Há poucos anos BP era considerado mesotrófico (GALVÃO, 2014; JÚNIOR, 2014), apresentando índice de qualidade ambiental (CETESB, 2008) estável com valores na faixa de “boa qualidade” (MIRANDA, 2014). Porém, a partir de 2014, passou

a apresentar intensificação do processo de eutrofização, ocasionando degradação da qualidade da água, com aumento nas concentrações de nutrientes, redução da transparência e aumento da biomassa (GOMES, 2016). Os resultados deste estudo mostram que BP apresenta altos valores de clorofila, sólidos e amônia, com exceção do fósforo reativo (FRS), que pode ser pequeno devido à rápida captura por produtores primários.

EP também passou por redução drástica volumétrica devido escassez de chuvas, no entanto, apesar de elevada concentração de PT, os valores a clorofila e o FRS no reservatório foram baixos, o que pode estar relacionado à quantidade de macrófitas aquáticas no ambiente. A presença de macrófitas submersas foi evidenciada em vários períodos no reservatório EP (CRUZ et al., 2016; MONTEIRO, 2016). A biomassa fitoplanctônica pode diminuir devido à competição por nutrientes com macrófitas aquáticas (SÀNCHEZ et al., 2014), o que já foi observado no reservatório EP (MONTEIRO, 2016). As macrófitas tendem a capturar rapidamente o fósforo reativo solúvel presente na água do reservatório, de forma que os valores detectados nas análises geralmente são baixos (CRUZ et al., 2016), corroborando com outros estudos no reservatório (MORAIS et al., 2014; CAVALCANTE et al., 2017; CALADO, 2020).

A relação entre o uso e ocupação do solo e a qualidade da água já é bem reconhecida na literatura, porém, vários são os fatores que intervêm no processo, e as características dinâmicas do ambiente torna difícil e elusiva a determinação de sua modificação. A maioria desses estudos mostra uma piora na qualidade da água com o aumento do uso e ocupação do solo (CHAVES; SANTOS, 2009). Nutrientes como fósforo (total e dissolvido) e nitrogênio (nitrato e amônia) que podem estar presentes em grandes quantidades no solo, devido às atividades nele desenvolvidas (como agricultura e pecuária), sendo transportados para os corpos d'água por lixiviação ou por perdas de solo por erosão (CARPENTER et al., 1998). Uma vez nos corpos d'água, o excesso de nutrientes pode levar ao crescimento ao aumento da biomassa algal (clorofila) (HUANG et al., 2017), entre elas as cianobactérias que apresentam sérios riscos à saúde pública (VIDAL; CAPELO NETO, 2014). Neste estudo, a sub-bacia alto Paraíba, do reservatório EP, apresentou maior percentual de solo exposto e vegetação esparsa, indicativos de atividades como pecuária, além de indícios de agricultura praticada na área de APP e inundação do reservatório. No entanto, os maiores valores de nutrientes, sólidos e clorofila foram encontrados no reservatório BP, que nesse estudo apresentou bom percentual de cobertura vegetal densa e solo exposto em quantidade inferior á EP. Essas informações, atrelado as correlações não significativas entre percentuais de uso e parâmetros qualitativos da

água, dão indícios que as fontes difusas presentes nas sub-bacias dos reservatórios não são as fontes mais importantes de nutrientes dos sistemas estudados, principalmente em BP.

Conclusões

Em síntese, nosso trabalho rejeitou a hipótese previamente levantada, que afirmava que bacias com maior percentual de solo exposto, área urbana e vegetação esparsa são mais susceptível à eutrofização devido ao aporte de nutriente alóctone, apresentando maiores valores de nutrientes, sólidos e biomassa algal. Apesar do IVDN e classificação por imagens de satélites apontarem maiores indícios de solo exposto e atividade agrícola na sub-bacia Alto Paraíba, o reservatório Epitácio Pessoa apresentou baixas concentrações de nutrientes, sólidos e biomassa. Comportamento inverso foi registrado no reservatório Boqueirão de Parelhas, localizado na sub-bacia do Rio Seridó, que apresentou área com maiores percentuais de vegetação densa. Sendo assim, os resultados desse estudo indica que outras fontes, que não sejam as difusas, podem ser responsáveis pela intensificação da eutrofização em Boqueirão de Parelhas, como por exemplo, a fertilização interna do sedimento.

Referências

- ALVALÁ, R. C. S.; CUNHA, A. P. M. A.; BRITO, S. S. B.; et al. Drought monitoring in the Brazilian Semiarid region. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. In press, p. 1–15, 2017.
- CALADO, T. DE O. **Análise da relação do uso do solo com a qualidade da água do açude Epitácio Pessoa no eixo leste do projeto de integração do rio São Francisco**. 2020. 147 f. 2020.
- CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F.; CORRELL, D. L.; et al. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Application**, v. 8, n. January 1998, p. 559–568, 1998.
- CAVALCANTE, H.; VIANA, L. G.; CRUZ, P. S.; et al. VARIACÃO DO ESTADO TRÓFICO EM RESERVATÓRIO TROPICAL DURANTE PERÍODO DE ESTIAGEM PROLONGADA. V Workshop Internacional sobre Mudanças Climáticas e Biodiversidade. **Anais...** . p.13, 2017.
- CETESB, C. A. DO ESTADO DE S. P. **Relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo**. São Paulo, 2008.
- CHAVES, H. M. L.; SANTOS, L. B. DOS. Ocupação do solo, fragmentação da paisagem e qualidade da água em uma pequena bacia hidrográfica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p. 922–930, 2009.
- CRUZ, P. S.; MONTEIRO, F. M.; VIANA, L. G.; COSTA, S. Y. L.; BARBOSA, J. E. DE L. DINÂMICA DO FITOPLÂNTON DURANTE PERÍODO DE ESTIAGEM PROLONGADA EM RESERVATÓRIO DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO. **XIII Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste**, p. 1–10, 2016.

- EMBRAPA, B. A. **Brazilian Soil Classification System**. 2018.
- ESPIG, S. A.; SOARES, J. V.; ROBERTO, J. EVI and NDVI Sazonal Changes in Brazilian Semi-Arid Areas. **VII Seminário em Atualização em Sensoriamento Remoto e Sistemas de Informações Geográficas Aplicados à Engenharia Florestal**, v. 7, p. 219–226, 2008.
- FRANCISCO, P. R. M.; CHAVES, I. DE B.; CHAVES, L. H. G.; LIMA, E. R. V. DE. Detecção de Mudança da Vegetação de Caatinga. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 5, n. 6, p. 1473–1487, 2012.
- GALVÃO, Â. M. F. **A comunidade zooplanctônica como bioindicadora do estado trófico de reservatórios em região semiárida tropical**. 2014. 47 f. 2014.
- GOMES, S. S. **Alteração do Estado Trófico durante um evento de seca prolongada e seus impactos na biomassa algal de um manancial tropical da região semiárida**. 2016. 35 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016.
- HAREGEWEYN, N.; POESEN, J.; DECKERS, J.; et al. SEDIMENT-BOUND NUTRIENT EXPORT FROM MICRO-DAM CATCHMENTS IN NORTHERN ETHIOPIA. **Land Degradation and Development**, v. 19, p. 242–256, 2008.
- HUANG, J.; XU, C.; RIDOUTT, B. G.; WANG, X.; REN, P. Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. **Journal of Cleaner Production**, 2017.
- ISMAIL, W. R.; NAJIB, S. A. M. Sediment and nutrient balance of Bukit Merah Reservoir , Perak (Malaysia). **Lakes & Reservoirs: Research and Management**, v. 16, n. 1, p. 179–184, 2011.
- JÚNIOR, J. R. DE M. Os reservatórios eutrofizados da região tropical semiárida atuam como emissores ou como sequestradores de dióxido de carbono? , p. 35, 2014.
- KATSIAPI, M.; MAZARIS, A. D.; CHARALAMPOUS, E.; MOUSTAKA-GOUNI, M. Watershed land use types as drivers of freshwater phytoplankton structure. **Hydrobiologia**, v. 698, n. 1, p. 121–131, 2012.
- LE, M.; GASCUEL-ODOUX, C.; MÉNESGUEN, A.; et al. Eutrophication : A new wine in an old bottle ? **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 1–11, 2019.
- LI, L.; LIU, L.; WANG, S. Spatial distribution of phosphorus fractions in sediment and the potential mobility of phosphorus in Dianchi Lake. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 3721–3731, 2015.
- LIESENBERG, V.; PONZONI, F. J.; GALVÃO, L. S. Analysis of the seasonal dynamics and spectral separability of some savanna physiognomies with vegetation indices derived from modis/terra and aqua. **Revista Árvore**, v. 31, n. 2, p. 295–305, 2007.
- MARENGO, J. A.; ALVES, L. M.; SOARES, W. R.; et al. Two Contrasting Severe Seasonal Extremes in Tropical South America in 2012: Flood in Amazonia and Drought in Northeast Brazil. **Journal of Climate**, v. 26, n. 22, p. 9137–9154, 2013.
- MEDEIROS, C. E. B. F. DE S. **Os impactos do uso e ocupação e evento de seca extrema na qualidade da água e do solo de um manancial tropical do semiárido**. 2016. 72 f. 2016.
- MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. G. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais : um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecol. e Desenvol. Rural e Sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33–38, 2002.
- MIRANDA, K. R. **Inflência do uso e ocupação do solo na qualidade da água de um reservatório mesotrófico na região semiárida tropical**. 2014. 40 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2014.
- MONTEIRO, F. M. **Presença de macrófitas submersas altera a dinâmica do fitoplâncton em reservatórios do semiárido?** 2016. 61 f. UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA. 2016.

- MORAIS NETO, J. V. DE. **Áreas de solo exposto intensificam o processo de eutrofização no semiárido brasileiro**. 2018. 30 f. 2018.
- MORAIS, R. D. DE; BARBOSA, J. DA S.; ARAÚJO, A. R. Análise espacial das margens do reservatório de água Epitácio Pessoa - PB: Reflexões sobre a capacidade de armazenamento. **REA - Revista de Estudos Ambientais (Online)**, v. 16, n. 1, p. 6–15, 2014.
- OYAMA, M. D.; NOBRE, C. A. Climatic Consequences of a Large-Scale Desertification in Northeast Brazil : A GCM Simulation Study. **Journal of Climate**, v. 17, p. 3203–3213, 2004.
- PEREIRA, A. A.; TOMAZ, E. L. Atributos químicos do solo em áreas sob diferentes sistemas de uso e manejo no município de reserva – PR. **Caminhos de Geografoa - Revista Online**, v. 16, n. 55, p. 186–194, 2015.
- ROUSE, J. W.; HAAS, R. H.; SCHELL, J. A.; DREERING, D. W. Monitoring vegetation systems in the great plains with ERTS. ETRS Symposium. **Anais...** . p.309–317, 1973.
- SÁ, I. I. S.; GALVÍNCIO, J. D.; MOURA, M. S. B. DE; SÁ, I. B. DE. Uso do Índice de Vegetação da Diferença Normalizada (IVDN) para caracterização da cobertura vegetal da região do Araripe Pernambuco. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 01, n. 01, p. 28–38, 2008.
- SÀNCHEZ, M. L.; LAGOMARSINO, L.; ALLENDE, L.; IZAGUIRRE, I. Changes in the phytoplankton structure in a Pampean shallow lake in the transition from a clear to a turbid regime. **Hydrobiologia**, v. 1, 2014.
- SCHNEIDER, R. M.; FREIRE, R.; COSSICH, E. S.; et al. Estudo da influência do uso e ocupação de solo na qualidade da água de dois córregos da bacia hidrográfica do rio pirapó. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 33, n. 3, p. 295–303, 2011.
- SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science : where do we go from here ? **Trends in Ecology and Evolution**, v. 24, p. 201–207, 2009.
- THORNTON, J. A.; RAST, W. A test of hypotheses relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes. **Comparative Reservoir Limnology and Water Quality Management**, p. 1–24, 1993.
- THOTHONG, W.; HUON, S.; JANEAU, J. L.; et al. Impact of land use change and rainfall on sediment and carbon accumulation in a water reservoir of North Thailand. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 140, n. 3–4, p. 521–533, 2011.
- VIDAL, T. F.; CAPELO NETO, J. Dinâmica de nitrogênio e fósforo em reservatório na região semiárida utilizando balanço de massa. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 402–407, 2014.
- XIE, J.; ZHANG, X.; XU, Z.; et al. Total phosphorus concentrations in surface water of typical agro- and forest ecosystems in China, 2004–2010. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 8, n. 4, p. 561–569, 2014.

CAPÍTULO 2:

POTENCIAL DE FERTILIZAÇÃO INTERNA DE FÓSFORO DE UM RESERVATÓRIO SEMIÁRIDO: ESTUDO EM ESCALA EXPERIMENTAL

Resumo: A liberação de fósforo P dos sedimentos pode contribuir significativamente para a quantidade de P biodisponível na água do lago, alimentando o processo de eutrofização. O objetivo desse estudo foi determinar o potencial de fertilização interna de P do sedimento de um reservatório tropical semiárido, ao mesmo tempo em que verificar os fatores que afetam as taxas de liberação de fósforo. Para isso, foi realizado um experimento com água e sedimento do reservatório Boqueirão de Parelhas, localizado na região nordeste do Brasil. Foram estudados os efeitos de três variáveis na liberação de P: temperatura do ar (28 ° C e 32 ° C), pH (6, 8 e 10) e oxigênio dissolvido (presença e ausência). Além disso, foi realizada análise das formas de P no sedimento, através de fracionamento. Verificou-se que a liberação mínima de P ocorreu na presença de oxigênio, em pH 6 e temperatura 28 ° C ($0,22 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1} \pm 0,13$) e a liberação máxima em ausência de oxigênio, em pH 10 e temperatura 32 ° C ($2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1} \pm 0,15$). O P total no sedimento foi 597 mg kg^{-1} , e a principal forma de P no sedimento foi o NaOH-rP, que representa P ligado a alumínio, correspondendo a 42% do P total. Os resultados deste estudo mostraram que ambientes mais quentes e alcalinos, como os da região semiárida, são suscetíveis à liberação de P ligado ao alumínio dos sedimentos. Além disso, este trabalho também apresentou que os níveis de P no sedimento antes e depois do experimento não foram significativamente diferentes pois a quantidade de P no sedimento é muito maior do que o P liberado. Mas a quantidade de P liberada já é elevada para a água, enfatizando a importância do sedimento como fonte de nutrientes no processo de eutrofização.

Palavras-chave: Eutrofização; Fracionamento de Fósforo; Fertilização interna; Aumento da temperatura.

INTERNAL PHOSPHORUS LOADING POTENTIAL OF A SEMIARID RESERVOIR: AN EXPERIMENTAL STUDY

Abstract: The release of phosphorus from the sediments can significantly contribute to the amount of bioavailable P in the lake water, feeding the eutrophication process. The objective of this study was to determine the potential for internal fertilization of phosphorus (P) from the sediment of a semi-arid tropical reservoir, while verifying the factors that affect the rates of phosphorus release. For this, an experiment was carried out with water and sediment from the Boqueirão de Parelhas reservoir, located in northeastern Brazil. The effects of three variables on P release were studied: air temperature (28 ° C and 32 ° C), pH (6, 8 and 10) and dissolved oxygen (presence and absence). In addition, the analysis of P forms in the sediment was carried out through fractionation. It was found that the minimum release of P occurred in the presence of oxygen, at pH 6 and temperature 28 ° C ($0.22 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1} \pm 0.13$) and the maximum release in the absence of oxygen, at pH 10 and temperature 32 ° C ($2.1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1} \pm 0.15$). The total P in the sediment was 597 mg kg⁻¹, and the main form of P in the sediment was NaOH-rP, which represents P linked to aluminum, corresponding to 42% of the total P. The results of this study showed that warmer, more alkaline environments, such as those in the semiarid region, are susceptible to the release of P linked to aluminum from sediments. In addition, this work also showed that the levels of P in the sediment before and after the experiment were not significantly different because the amount of P in the sediment is much greater than the released P. But the amount of P released is already high in the water, emphasizing the importance of sediment as a source of nutrients in the eutrophication process.

Key-words: Eutrophication; Phosphorus Fractionation; Internal Loading; Temperature Increase.

Introdução

A eutrofização é um problema global que causa danos aos ecossistemas aquáticos. Esse processo envolve o enriquecimento de nutrientes na água, geralmente fósforo (P) e nitrogênio (N), resultando no crescimento do fitoplâncton, principalmente de cianobactérias potencialmente tóxicas, e na alteração da estrutura e função desses ecossistemas (DODDS, 2006). As concentrações de P podem ser limitadas mais facilmente do que outros nutrientes, como o N, então o controle da eutrofização se concentra no P (SMITH; SCHINDLER, 2009).

Experimentos com lagos inteiros mostraram que uma redução nas entradas de P pode causar uma reversão bem-sucedida da eutrofização do lago (SCHINDLER, 2012). No entanto, em alguns casos, um atraso na recuperação foi observado porque os sedimentos do lago podem atuar como uma fonte de P: o P acumulado no sedimento pode retornar à coluna d'água por meio de um processo chamado fertilização interna (SØNDERGAARD et al., 2001). A liberação de P dos sedimentos pode contribuir significativamente para a quantidade de P biodisponível na água do lago, alimentando o processo de eutrofização. No carregamento externo, o P entra no sistema em grande parte na forma de partículas, que não é usado diretamente pelo fitoplâncton; no entanto, com carregamento interno, o P está predominantemente na forma dissolvida inorgânica, que está diretamente disponível para o crescimento de algas (NURNBERG, 2009; BORMANS et al., 2016).

Normalmente, a carga interna pode ser atribuída à dissolução de P adsorvido a óxidos e hidróxidos de ferro nos sedimentos, que retornam P à coluna d'água em condições anóxicas (MORTIMER, 1941), ou a liberação de P de compostos orgânicos (GÄCHTER; MEYER, 1993) e polifosfatos em sedimentos hipereutróficos (HUPFER; LEWANDOWSKI, 2008). No entanto, o fenômeno da liberação de P dos sedimentos é complexo e envolve outros fatores além do potencial redox, como pH e temperatura (SØNDERGAARD et al., 2001, 2003).

O pH da interface água-sedimento é um fator que pode afetar as reações de sorção-adsorção, precipitação-solubilização e oxidação-redução, exercendo controle sobre as concentrações de ferro, alumínio e cálcio disponíveis e influenciando a liberação de P do sedimento (CHRISTOPHORIDIS; FYTIANOS, 2006; JIANG et al., 2008). O aumento do pH pode liberar complexos de metal ligados ao P devido à competição entre os íons hidroxila e os íons fosfato ligados a esses metais (DONG et al., 2011), enquanto a diminuição do pH pode influenciar a solubilização do cálcio e apatita, causando a liberação do P anteriormente ligado a esses compostos (GOLTERMAN, 2001).

Das investigações clássicas (JENSEN; ANDERSEN, 1992) aos estudos mais recentes (WANG et al., 2015), a importância da temperatura na liberação de P foi demonstrada. Um aumento na temperatura acelera os processos químicos, aumenta a taxa de difusão química (SØNDERGAARD, 2007) e pode estimular a mineralização da matéria orgânica nos sedimentos, causando a liberação de fosfato inorgânico (BOSTRÖM; PETTERSSON, 1982). A temperatura também tem um impacto direto na quantidade de oxigênio disponível, pois a solubilidade do oxigênio na água depende da temperatura (WETZEL, 2001). A temperatura também pode alongar e intensificar os períodos de estratificação dos lagos, aumentando as condições de anoxia e, assim, estimulando a difusão do P de sedimentos com dinâmica de P sensível a redox (MOSLEY, 2015). Diante disso, regiões com altas temperaturas, como as semiáridas, são mais suscetíveis ao carregamento interno.

O P pode estar presente no sedimento em várias formas ou frações, pois tem afinidade por vários compostos orgânicos e inorgânicos. A análise das formas de P no sedimento ocorre por meio de um procedimento sequencial conhecido como fracionamento, que utiliza várias soluções de extração. Em ordem decrescente de biodisponibilidade ou mobilidade potencial, as frações de P podem ser caracterizadas da seguinte maneira: P ainda presente na água intersticial ou fracamente ligado na superfície do sedimento, P ligado a óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e P ligado a cálcio, apatita e carbonatos, que são considerados mais refratários (SØNDERGAARD et al., 2003). Conhecer as frações P no sedimento em detalhes, em vez de simplesmente o P total (PT), é essencial, pois o PT não pode prever corretamente o potencial do sedimento como fonte de fertilização interna (RYDIN, EMIL, 2000).

As regiões semiáridas brasileiras têm se caracterizado por altas temperaturas e baixos níveis anuais de precipitação que ocorrem de forma concentrada (SILVA et al., 2010; BARBOSA et al., 2012). Essas características podem resultar na intensificação do processo de eutrofização e levar ao consequente aumento da ocorrência de florações de cianobactérias, tornando as águas impróprias para consumo e irrigação (HUSZAR et al., 2000; MEDEIROS et al., 2015; BRASIL et al., 2016). Nos últimos anos, eventos extremos, como secas prolongadas, ocorreram com maior gravidade, e o período entre eles parece ter se tornado mais curto em algumas regiões (MISHRA; SINGH, 2010; MOSS, 2014). As regiões semiáridas são altamente vulneráveis a secas, e cenários de mudanças climáticas indicam que essas regiões serão afetadas por déficits de chuvas e aumento da aridez na segunda metade do século 21 (IPCC, 2014; MARENGO, J. A. et al., 2018), causando flutuações nos níveis de água e concentrações de nutrientes que podem intensificar ainda mais os sintomas de eutrofização (MOSS, 2014).

O cenário das regiões semiáridas brasileiras torna importante a adoção de medidas de controle da eutrofização, o que requer um bom conhecimento sobre a dinâmica do fósforo no lago. No entanto, a região ainda apresenta escassez de dados, principalmente sobre o teor de P no sedimento e como se comporta a liberação de P em face da variação dos principais fatores que a influenciam. A fim de compreender melhor como este sistema funciona, o objetivo deste estudo foi determinar o potencial de carregamento interno de P de um reservatório eutrófico tropical semiárido, ao mesmo tempo em que se verifica os fatores determinantes que afetam as taxas de liberação de P.

Materiais e Métodos

Área de Estudo

Este estudo foi realizado com água e sedimentos do reservatório Boqueirão de Parelhas, localizado na bacia hidrográfica de Piranhas-Açu, região Nordeste do Brasil (Figura 1). De acordo com a ficha técnica do reservatório, disponível no site da Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Rio Grande do Norte (SEMARH), o reservatório do Boqueirão foi construído em 1988, tem capacidade máxima de 84,8 milhões de m³, máximo de 29 m profundidade e múltiplos usos, com prioridade para o abastecimento humano de água.

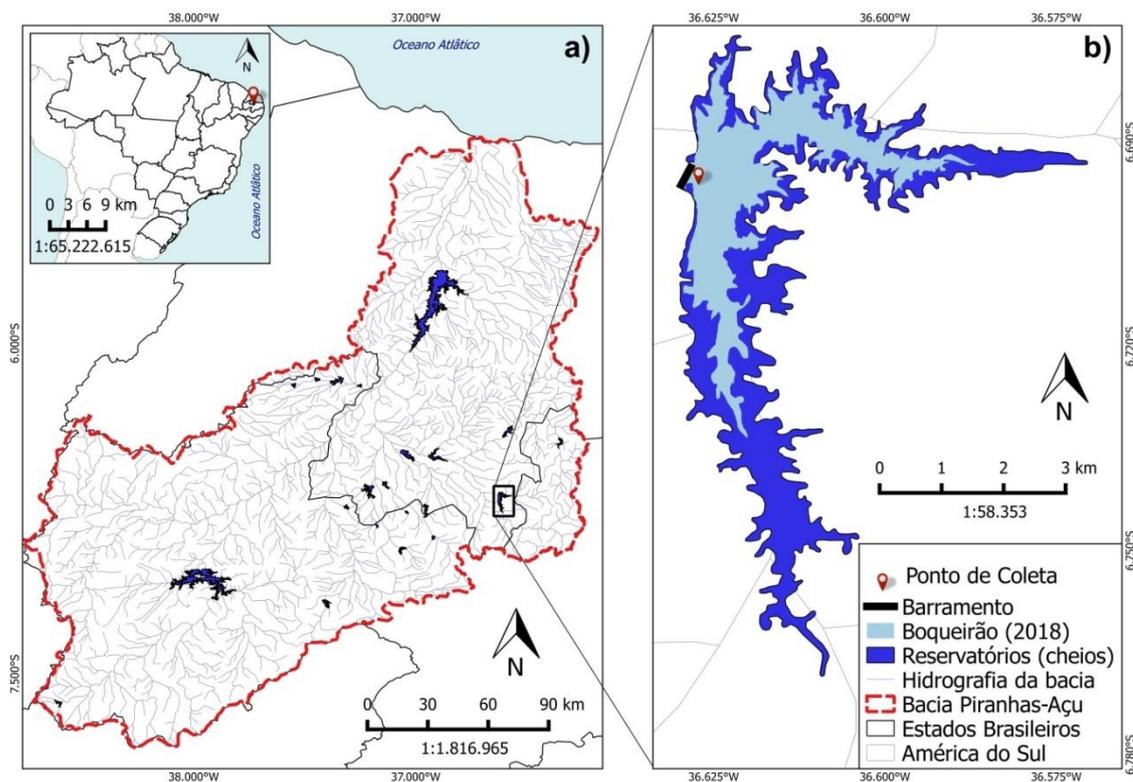


Figura 1: Área de estudo: a) bacia hidrográfica de Piranhas-Açu e b) açude Boqueirão de Parelhas, com ponto de coleta (ponto vermelho e branco) próximo à barragem (traço preto). A área de superfície em 2018 é ilustrada pela área em azul claro na figura b e foi determinada por meio de uma imagem do Google Earth de outubro de 2018. A área em azul escuro representa a área de superfície máxima que é alcançada quando os reservatórios atingem seu volume máximo.

Amostragens

Amostras de água e sedimentos foram coletadas em um ponto próximo à barragem do reservatório e à torre de captação de água para abastecimento humano (Figura 1). Amostras de sedimentos de 10 cm foram coletadas em março de 2018 usando um amostrador manual Kajak (50 cm de comprimento, 7 cm de diâmetro). Essa profundidade do núcleo (10 cm) foi escolhida porque é usada em vários outros estudos (REITZEL et al., 2003, 2005; JENSEN et al., 2015). Amostras de água foram coletadas, por meio de garrafa Van Dorn, mensalmente, entre novembro de 2017 e março de 2018 na superfície e no fundo, para a caracterização físico-química da água. Para o experimento de liberação de fósforo no sedimento foi utilizada apenas água de fundo, coletada em março de 2018. Todas as amostras (sedimento e água) foram fechadas, deixadas no escuro e transportadas para o laboratório em temperatura ambiente.

Análises de Água

Foram medidas *in situ* as seguintes variáveis: profundidade da água, com profundímetro; temperatura da água e oxigênio dissolvido (a cada metro da coluna d'água), com oxímetro (Instrutherm MO-900). Os dados de volume armazenados no reservatório foram obtidos no site da SEMARH-RN. Ao chegar ao laboratório, foram medidas as seguintes variáveis: pH, com pHmetro (BEL W3B); P reativo solúvel (FSR), pelo método do ácido ascórbico após filtração com membrana de celulose ($\emptyset = 0,45 \mu\text{m}$), seguida de espectrofotometria (MURPHY; RILEY, 1962); P total (TP), por oxidação com persulfato de potássio (VALDERRAMA, 1981) seguido pelo método do ácido ascórbico e espectrofotometria (MURPHY; RILEY, 1962); clorofila-a (Chl-a), extraída após filtração por membrana de fibra de vidro ($\emptyset = 1,2 \mu\text{m}$) com etanol a 95% (JESPERSEN; CHRISTOFFERSEN, 1988).

Análises de Sedimento

As formas de P presentes no sedimento foram analisadas segundo metodologia descrita por Cavalcante et al. (2018). Este método usa um processo de extração química sequencial denominado fracionamento e determina sete formas de P: (1) Água-P ou água-P, extraída com água e sem oxigênio (por N₂ introduzido) e representando uma fração mais lábil presente na água intersticial em sedimento; (2) BD-P, extraído com solução de bicarbonato e ditionito de sódio e representando formas de P sensíveis ao baixo potencial redox, como o P adsorvido na superfície do ferro (Fe) e do manganês (Mn); (3) NaOH-rP, extraído com uma solução de hidróxido de sódio, representa o P trocável com OH⁻, principalmente alumínio, mas também dentro dos óxidos de ferro; também extraído nesta etapa, detectado após a digestão, é (4) NaOH-nrP, P orgânico incluindo P incorporado por bactérias; ainda nesta etapa é formado após acidificação com ácido sulfúrico, um precipitado interpretado como (5) Húmico-P, P ligado a substâncias húmicas; (6) HCl-P, extraído com uma solução de ácido clorídrico, formas de P sensíveis a baixo pH, supostamente consistindo principalmente de cálcio e apatita; e (7) Residual-P, consistindo principalmente de P orgânico refratário e P inorgânico inerte, considerado não móvel.

Experimento de Liberação de Fósforo

Para avaliar a taxa de liberação de P do sedimento para a coluna d'água, 150 g dos 10 cm mais superficiais do sedimento e 900 ml de água de fundo foram introduzidos em recipientes de vidro lacrados por 21 dias. A água foi previamente filtrada ($\emptyset = 0,6 \mu\text{m}$) para remoção de organismos planctônicos e, para evitar a geração de oxigênio por organismos fotossintéticos, os recipientes foram mantidos no escuro.

Foram estudados os efeitos de três variáveis na liberação de P: i) temperatura do ar (controlada por incubadoras), ii) pH (controlada por HCl ou titulação de NaOH) e iii) OD (controlada por injeção de gás N ou aeração por meio de bombas). As temperaturas utilizadas nas incubadoras foram de 28 ° C, escolhida como temperatura média anual do reservatório com base em dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (SILVA et al., 2010), e 32 ° C, simulando aumento de 4 ° C sobre o valor médio baseado em um cenário pessimista do IPCC (IPCC, 2014). Os valores de pH foram o pH 8 utilizado como média para a água e baseado na caracterização de uma região semiárida (BARBOSA et al., 2012), pH 6 como mais ácido que a média e pH 10 como mais alcalino que a média. As condições de OD foram condições anóxicas (ANOX), com OD menor que 1 mg L⁻¹ e as amostras mantidas em

béquer fechado coberto com filme plástico, e condições óxicas (OXI), com OD maior que 5 mg L⁻¹. Em resumo, o experimento teve um delineamento fatorial 2 x 3 x 2 (temperatura x pH x condição de oxigênio), no qual 12 tratamentos foram realizados em triplicata para um total de 36 unidades experimentais.

As alíquotas (20 ml) para a análise FSR foram retiradas nos dias: 0 (condições iniciais, antes da inserção na água), 1 (24 horas após a inserção na água), 7, 14 e 21. Nos dias da coleta das alíquotas, as variáveis da água temperatura, pH e OD foram medidos apenas para verificação e para garantir as condições experimentais. A água removida foi substituída por água do reservatório filtrada ($\emptyset = 0,6 \mu\text{m}$) (mantida em incubadoras junto com os microcosmos). Com base nas concentrações de TP na água por dia de análise, foi possível calcular o fluxo de P do sedimento para a água, ou seja, a taxa de liberação do P (Equação 1) (HE et al., 2017).

$$\text{Equação 1: } P_{Flux} = \left(\frac{(C_t - C_i) * V}{A * t} \right) / 1000$$

P_{flux} = fluxo de P do sedimento para a água (mg m⁻²d⁻¹)

C_t = concentração de P na água no tempo “t” (μg L⁻¹)

C_i = concentração inicial de P na água (μg L⁻¹)

V = Volume de água = 0,9 L

A = área da superfície do sedimento no copo ou área da base do copo = 0,008 m²

t = Tempo de duração do experimento = 21 dias

Análises Estatísticas

Para verificar os efeitos significativos da temperatura, pH e nível de oxigênio e sua interação com a taxa de liberação de P, foi realizada uma ANOVA de três fatores. Isso foi seguido pelos testes de comparação múltipla de Tukey. A normalidade e a homocedasticidade foram avaliadas com os testes de Kolmogorov-Smirnov e Levene, respectivamente. As análises estatísticas foram realizadas no Software R for Windows, considerando um nível de significância de 5%.

Resultados

Durante o período de amostragem deste estudo, o volume de água ficou em torno de 19 milhões de m³, o que corresponde a 23% da capacidade máxima (Tabela 1), reduziu a área de superfície do reservatório (Figura 1) e a profundidade do ponto de amostragem, que foi de

aproximadamente 10 m (Tabela 1). Além disso, a água do reservatório apresentava alta temperatura, baixo oxigênio (sem condições anóxicas), pH alcalino, alto fósforo total, alto fósforo reativo e alto teor de clorofila-a (Tabela 1).

Tabela 1: Média, mínimo, máximo e desvio padrão das variáveis físico-químicas e clorofila-a na água do reservatório do Boqueirão analisadas mensalmente de novembro de 2017 a março de 2018.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Volume armazenado (%)	23%	11%	42%	15%
Profundidade (m)	10	8	12	2
Temperatura da água (° C)	29	28	30	1
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	4,8	1,6	8	3
pH	8,2	7,3	9,2	0,9
Fósforo Total (µg L ⁻¹)	74,6	52	153	65
Fósforo Solúvel Reativo (µg L ⁻¹)	56	14	97	32
Clorofila (µg L ⁻¹)	77	22	197	81

Os resultados do experimento mostraram um aumento na concentração de P na água de cada amostra de tratamento ao longo do período experimental (Figura 2). O maior aumento foi observado entre os dias 7 e 14. Em seguida, houve diminuição ou estabilização da quantidade de P na água para alguns dos tratamentos, sendo escolhido o dia 21 como último dia de coleta da alíquota para análise. Os fatores determinantes que afetaram as taxas de liberação de P foram pH e temperatura elevados, já que as maiores taxas de liberação de P ocorreram nos tratamentos com pH 10, principalmente a 32 ° C (Figuras 2 c e d).

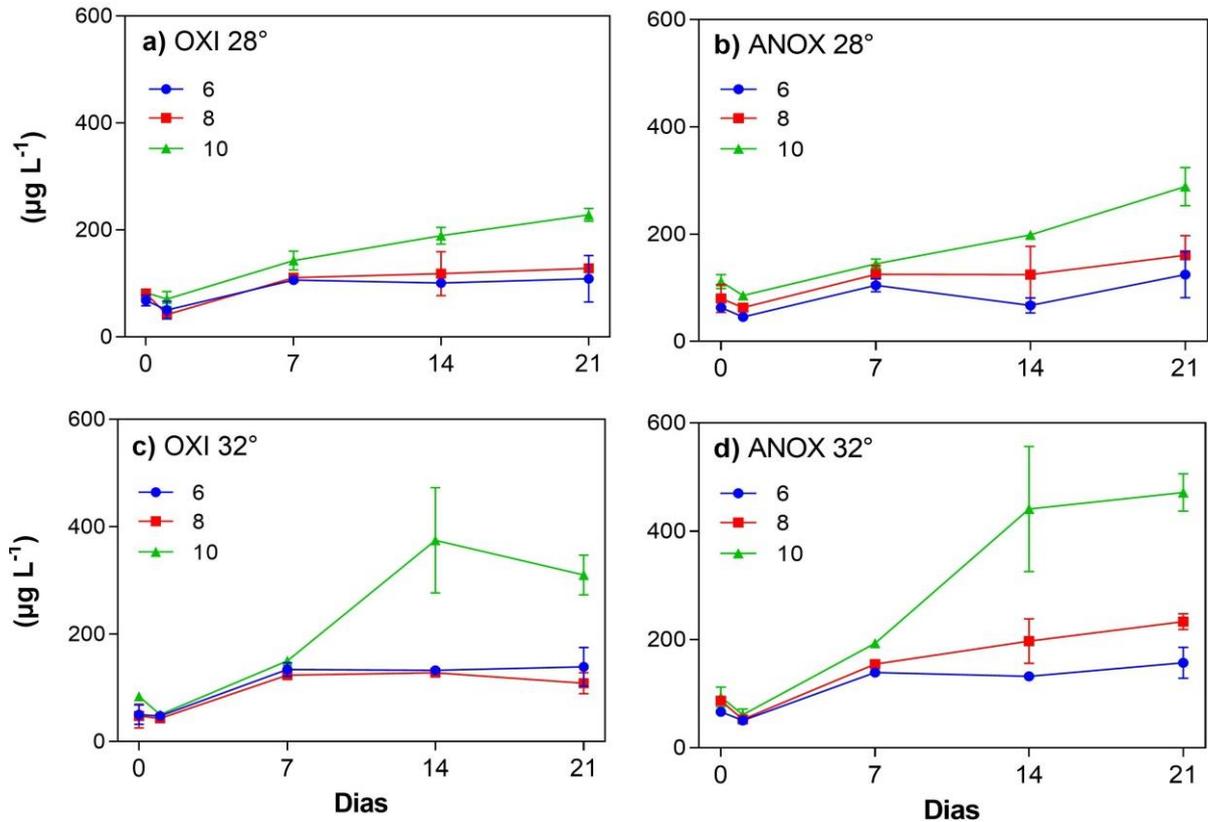


Figure 2: Variação do fósforo reativo solúvel (FSR) na água de cobertura do reservatório do Boqueirão durante os 21 dias de experimento. a) A 28 ° C, em condições óxidas e valores de pH 6, 8 e 10; b) A 28 ° C, em condições anóxicas e valores de pH 6, 8 e 10; c) A 32 ° C, em condições óxidas e valores de pH 6, 8 e 10; d) A 32 ° C, sob condições anóxicas e valores de pH 6, 8 e 10. OXI = tratamento óxico (oxigênio dissolvido > 5 mg L⁻¹) e ANOX = tratamento anóxico (oxigênio dissolvido < 1 mg L⁻¹).

Todos os tratamentos apresentaram taxas de liberação de P positivas durante os 21 dias do experimento (Figura 3). Pflux aumentou proporcionalmente a um aumento no pH ($F(2,24) = 77$; $p < 0,0001$) e temperatura ($F(1,24) = 38,6$; $p < 0,0001$) e sob condições anóxicas ($F(1,24) = 21$; $p = 0,0001$), com interação significativa entre pH x temperatura ($F(2,24) = 8$; $p = 0,0019$), pH x oxigênio ($F(2,24) = 4$; $p = 0,033$) e temperatura x oxigênio ($F(1,24) = 4,6$; $p = 0,042$). A menor taxa de liberação foi no tratamento com pH 6 OXI 28 ° C ($0,22 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1} \pm 0,13$) e a mais alta no tratamento com pH 10 ANOX 32 ° C ($2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1} \pm 0,15$).

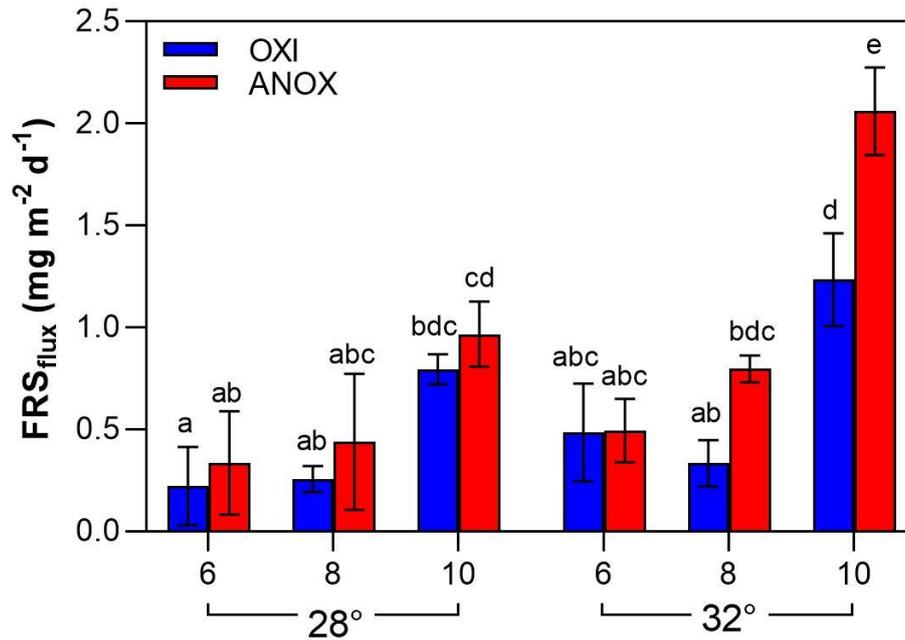


Figure 3: Fluxo de fósforo / taxa de liberação de fósforo (Pflux, mg m⁻² d⁻¹) do sedimento para a água do reservatório do Boqueirão após os 21 dias de experimento para diferentes variações de pH (6, 8 e 10), oxigênio (condições óxicas e anóxicas) e temperatura (28 ° C e 32 ° C). Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$. OXI = tratamento óxico (oxigênio dissolvido > 5 mg L⁻¹), ANOX = tratamento anóxico (oxigênio dissolvido <1 mg L⁻¹).

Os resultados do fracionamento do P antes do experimento (PBE) mostraram que havia um reservatório de 594 mg de P por quilograma de sedimento no reservatório do Boqueirão (Figura 4). A ordem decrescente das formas P foi: NaOH-P (250 mg kg⁻¹, 42%) > BD-P (120 mg kg⁻¹, 20%) > NaOH-nrP (83,3 mg kg⁻¹, 14%) > HCl-P (61,8 mg kg⁻¹, 10%) > residual-P (40 mg kg⁻¹, 7%) > húmico-P (22,9 mg kg⁻¹, 4%) > água-P (15,8 mg kg⁻¹, 3%). NaOH-P foi a maior fração do sedimento, com valor médio maior que o dobro da segunda forma mais prevalente. Os valores de P após o experimento foram ligeiramente reduzidos em alguns tratamentos, mas não foram significativamente diferentes dos resultados anteriores ao experimento em massa ou porcentagem (Figura 4).

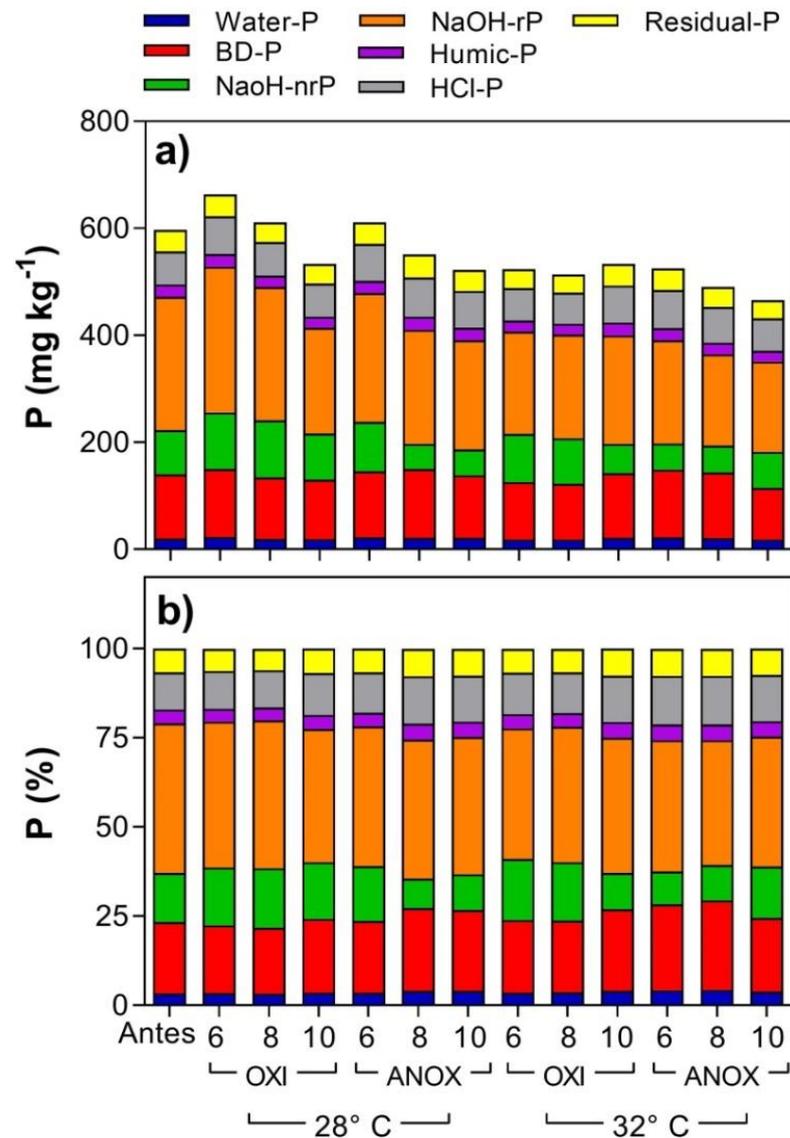


Figure 4: Formas de fósforo (P) a) em massa (mg kg^{-1}) e b) em porcentagem (%) presente nos 10 cm superiores do sedimento do reservatório do Boqueirão. *Antes = P antes do experimento. BD = ditionito de bicarbonato. OXI = tratamento óxico ($\text{DO} > 5 \text{ mg L}^{-1}$), ANOX = tratamento anóxico ($\text{DO} < 1 \text{ mg L}^{-1}$).

Discussões

No período estudado, Boqueirão apresentou baixo volume armazenado, em torno de 20% da capacidade máxima de água, seguindo a tendência de vários outros reservatórios do semiárido. Essa redução ocorreu devido a um evento de seca prolongada que a região experimentou durante 2012 a 2016 (MARENGO et al., 2018). A qualidade da água desses ambientes também diminuiu consideravelmente neste período (FIGUEIREDO; BECKER, 2018; ROCHA JUNIOR et al., 2018; LEITE; BECKER, 2019). Alguns anos antes, o

reservatório do Boqueirão era considerado oligotrófico e a partir de 2014 o processo de eutrofização começou a se intensificar (MENDONÇA-JÚNIOR et al., 2018). Na verdade, de acordo com o fósforo total (TP) e Chlorophyll-a analisados neste estudo, o reservatório está eutrófico pela classificação de Thornton e Rast (1993). Além disso, os resultados experimentais mostraram que o sedimento do Boqueirão tem potencial para liberação de P, agravando ainda mais a eutrofização do meio ambiente.

Os valores das taxas de liberação de P encontrados neste estudo ($0,22 - 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) foram inferiores ao fluxo de P encontrado em estudos recentes: na Lagoa de Jacarepaguá, Brasil ($2,5 - 9,2 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (MARINHO et al., 2020); em dois reservatórios do semiárido, Brasil ($4 \text{ e } 10 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (MOURA et al., 2020); e lago Diefenbaker, Canadá ($15-20 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (DOIG et al., 2017). Entretanto, as taxas deste estudo foram semelhantes aos valores encontrados em lagos hipereutróficos na China, como Yangcheng ($1,1 \text{ a } 1,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (YANG, C. et al., 2020) e Lago Chaohu ($0,03 \text{ a } 3,34 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (YANG, Y. et al., 2020); e mais alto do que outros ambientes também na China: sedimentos de pântanos ($0,002 \text{ a } 0,014 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (HE et al., 2017) e rio Yangtze ($0,105 \text{ a } 0,143 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (ZHU et al., 2012). Essa variação nos valores das taxas de liberação de sedimentos demonstra quão complexo é o processo de carregamento interno, que pode ser resultado de muitas variáveis: nível de poluição do meio ambiente (carregamento externo), composição do solo, parâmetros físico-químicos da água, taxas de sedimentação e outros fatores.

O objetivo principal deste estudo foi verificar os fatores determinantes das taxas de liberação de P. Das três variáveis analisadas (DO, pH e temperatura), o pH teve a maior interferência na liberação de P. O pH da água e do sedimento é afetado por várias reações, podendo controlar indiretamente as concentrações de ferro, alumínio e cálcio interferindo nas reações, como as reações de sorção-adsorção, precipitação-solubilização e oxidação-redução (CHRISTOPHORIDIS; FYTIANOS, 2006). Todos os valores de pH (6, 8 e 10) testados neste estudo mostraram uma liberação de P positiva, mas foi menor em pH 6 e maior em pH 10. Estudos anteriores demonstraram que a liberação de P ocorre em condições ácidas e alcalinas, mas a liberação é maior em alcalinos (JIN et al., 2006; LI et al., 2013; YANG, Y. et al., 2020), que também encontramos neste estudo.

As propriedades de carga superficial das partículas do solo são alteradas pelo pH, alterando seu comportamento de agregação e coesão (ILLÉS; TOMBÁ CZ, 2006). Em condições ácidas, não há agregação ou sedimentação, pois as partículas têm carga negativa. Esse cenário é propício à liberação do P ligado ao cálcio e apatita à medida que o pH ácido aumenta a solubilização desses compostos (GOLTERMAN, 2001). No entanto, essa forma de

P é uma fração relativamente estável e foi atribuída ao soterramento permanente de P em sedimentos (GONSIORCZYK et al., 1998). Sob condições neutras, ocorre um equilíbrio elétrico, diminuindo a liberação. No entanto, o pH interfere mais fortemente na liberação de P ligado ao metal, como no ferro e no alumínio, principalmente em condições alcalinas (KIM et al., 2003). Sob condições alcalinas, a capacidade do P de se ligar aos compostos de ferro e alumínio é diminuída devido às reações de troca iônica nas quais os íons hidróxido (OH⁻) substituem os íons ortofosfato porque OH⁻ tem uma capacidade de competição de coordenação mais forte do que o fosfato, que é então liberado para a coluna de água (WANG et al., 2015). Provavelmente foi o que aconteceu neste estudo devido à predominância (42%) da forma NaOH-rP no sedimento. O NaOH-rP representa o P ligado às superfícies do óxido de alumínio e dentro dos óxidos de ferro e, em condições de pH alto, esse P pode ser trocado pelo OH⁻ e liberado na coluna d'água (KOZERSKI; KLEEBERG, 1998).

O aumento da temperatura também aumentou significativamente a taxa de liberação. A temperatura pode interferir no carregamento interno de várias maneiras: acelerar processos químicos, aumentar as taxas de difusão, estimular a mineralização da matéria orgânica, solubilizar o oxigênio na água (JENSEN; ANDERSEN, 1992; GÄCHTER; MEYER, 1993; COFFMAN; KILDSIG, 1996; CORNELISSEN et al., 1997). Neste estudo, a maior liberação de P foi a 32 ° C, o que pode ser devido ao aumento da intensidade na competição de coordenação entre o OH⁻ e o fosfato da forma NaOH-rP, também encontrada por Wang et al. (2015). Além disso, a temperatura apresentou interação significativa com o pH, comprovando que houve uma relação sinérgica entre esses fatores: o aumento da temperatura e do pH promoveu a liberação de P neste experimento, muito provavelmente da fração NaOH-rP por ser esta fração a mais afetado por pH alcalino e altas temperaturas.

O fator DO não interferiu tanto quanto os outros fatores: a liberação de P foi apenas ligeiramente aumentada quando as condições eram anóxicas. O nível de oxigênio é um fator importante no processo de liberação de P, afetando principalmente as formas de P consideradas mais móveis: água-P, BD-P e NaOH-nrP (RYDIN, 2000). A água-P é a forma fracamente ligada na superfície do sedimento ou na água intersticial e considerada imediatamente disponível (HUPFER; LEWANDOWSKI, 2008). BD-P é a forma P ligada a formas redutíveis de ferro e manganês. NaOH-nrP corresponde a formas orgânicas de P, como polifosfatos, que podem ser liberados de células bacterianas (GÄCHTER et al., 1988), ou fitato (hexafosfato de inositol), que é fortemente adsorvido a óxidos de ferro e pode ser mobilizado quando exposto a condições anóxicas (GROOT, DE; GOLTERMAN, 1993). Porém, o nível de oxigênio não demonstrou papel fundamental na liberação de P do

sedimento do reservatório de Boqueirão, possivelmente devido aos baixos valores das formas de P consideradas móveis (água - 3%, BD - 20% e NaOH-nrP - 14%) em comparação com o NaOH-rP. Este fato pode demonstrar que o conceito de “P potencialmente móvel” depende do ambiente estudado.

Em projetos de restauração ou estudos que visam reduzir a carga interna, alguns produtos, como argilas ou outro material com afinidade pelo P, podem ser aplicados sob o sedimento, a fim de formar uma camada que impeça a liberação de P (MACKAY, ELEANOR B et al., 2014). Na maioria das vezes, esses produtos são dosados com base na quantidade de “P potencialmente móvel”, que é a soma de água-P, BD-P e NaOH-nrP, uma vez que essas frações são consideradas o P que pode ser liberado durante períodos anóxicos e por degradação da matéria orgânica (REITZEL et al., 2005; VICENTE et al., 2008). O conceito de “P potencialmente móvel” foi desenvolvido a partir de estudos de ambientes com características distintas de reservatórios semiáridos tropicais. Em um estudo sobre a dosagem de alumínio em relação ao P móvel, realizado em um lago da Dinamarca, Reitzel et al. (2005) sugere que o desenvolvimento do conceito de “P potencialmente móvel” para outros tipos de sedimento fornece informações importantes sobre a fonte de carregamento interno de P e, portanto, este conceito é uma ferramenta importante no gerenciamento de lago. Os resultados deste estudo sugerem que os sedimentos do reservatório do Boqueirão são suscetíveis à liberação de conteúdo de NaOH-rP devido ao pH alcalino natural (média 8) e elevada temperatura da água (média 29 ° C). Em termos práticos, isso significa que a quantidade de NaOH-rP deve ser considerada no cálculo da dosagem de produtos para aplicação em ambientes com características semelhantes, principalmente no semiárido tropical, região com dados limitados de carregamento interno e onde o “o conceito de P potencialmente móvel” ainda precisa ser desenvolvido.

Mesmo com o aumento da concentração de P na coluna d'água dos tratamentos, não houve diferenças significativas entre os valores das formas de P no sedimento antes e depois do experimento, estimados por fracionamento. Isso provavelmente ocorre porque a quantidade de P liberada em 21 dias foi muito menor do que a quantidade no sedimento. No entanto, a liberação de P do sedimento pode sustentar as concentrações de nutrientes na água sobrejacente, induzindo o florescimento de algas (YANG, C. et al., 2020). Neste estudo, os resultados mostraram que, para a água, já houve um aumento significativo do P durante os dias de experimento. Em condições naturais, esse P pode ser rapidamente incorporado pelos produtores primários em apenas 21 dias, principalmente em corpos d'água rasos. Isso alimenta o processo de eutrofização e piora com os anos de carregamento interno. Está bem

estabelecido que o sedimento P é uma importante fonte interna de nutrientes até que o reservatório de P acumulado e liberável diminua ou fique profundamente enterrado e permanentemente no sedimento (SØNDERGAARD et al., 2013). Além disso, a carga interna de P pode ser muito persistente e, mesmo após reduções significativas na carga externa, ainda pode durar pelo menos 10-15 anos (JEPPESEN et al., 2005).

A quantidade de P no sedimento Boqueirão pode ser considerada elevada, apesar de ser inferior aos valores encontrados para outros reservatórios da mesma bacia (CAVALCANTE et al., 2018), o que pode ser justificado pela idade do reservatório. Um estudo experimental com sedimentos de três reservatórios do semiárido brasileiro foi capaz de desenvolver um modelo para descrever o efeito da idade do reservatório sobre a concentração de P ligado ao ferro e ao alumínio (MOURA et al., 2020). De acordo com a relação linear encontrada por Moura et al. (2020), um reservatório com 30 anos (idade do Boqueirão) deveria ter uma quantidade de P ligado ao ferro e ao alumínio de aproximadamente 510 mg kg^{-1} , que coincide com a quantidade encontrada neste trabalho, uma média de 453 mg kg^{-1} . Os reservatórios estudados por Cavalcante et al. (2018), localizado na mesma bacia que Boqueirão, tem 60 e 90 anos, portanto, apresentaram maiores valores de P. Vale ressaltar que, embora o estudo de Moura et al. (2020) modelo parece se ajustar à quantificação de P-Fe / Al de acordo com a idade dos reservatórios na região semiárida, a quantidade de P no sedimento pode ainda depender das taxas de sedimentação e composição do solo local (KAISERLI et al., 2002).

A região do entorno da bacia de contribuição do reservatório do Boqueirão, mais especificamente os municípios de Parelhas (Rio Grande do Norte) e Pedra Lavrada (Paraíba), possuem uma indústria cerâmica consolidada. Os solos da região, de onde são extraídas as matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas, são comumente ricos em como caulinita, mineral com alto teor de alumina (Al_2O_3) (DUTRA et al., 2008; FORMIGA et al., 2013; SILVA et al., 2013; RAMOS et al., 2019). Estudos mostram que a adsorção de P pode acontecer de forma intensa em solos com abundância de caulinita (NOVAIS et al., 2007; VILAR et al., 2010). Portanto, o alto valor de P ligado ao alumínio (NaOH-rP) no sedimento de Boqueirão pode estar associado a grandes quantidades de caulinita dos solos da região.

Em suma, esse estudo fornece informações sobre o potencial de carregamento interno de um reservatório semiárido tropical, região que carece de estudos sobre o tema. Além disso, apesar de ter entradas de P de fontes pontuais, a maioria das entradas de P nos reservatórios da região estudada são difusas, vindo de fontes como cobertura de terras agrícolas e pastagens e entrando no corpo d'água por escoamento alóctone durante eventos esporádicos de chuva (NOBRE et al., 2020). Porém, nos períodos de estiagem vividos pela região, os insumos

difusos são praticamente inexistentes, então os carregamentos internos acabam tendo uma importância ainda maior. Esse cenário pode ser ainda mais agravado pelas mudanças climáticas. O IPCC indicou quatro cenários para aumento da temperatura global, incluindo entre eles um de aproximadamente 4 ° C, que foi o cenário simulado no experimento deste estudo. Se essas previsões forem realizadas, pode haver um grande impacto na carga interna de P dos ambientes aquáticos, aumentando os materiais autóctones especialmente em regiões mais quentes como o semiárido (ROLAND et al., 2012). Assim, este trabalho fornece subsídios básicos para tentativas de redução ou controle da liberação de P de sedimentos em ambientes com características semelhantes ao ambiente estudado. Vale ressaltar que por mais semelhantes que sejam as características, cada lago é único, e a mitigação deve ser uma solução feita sob medida (OOSTERHOUT; LÜRLING, 2013), por isso é necessário entender cada ambiente aquático específico.

Conclusões

A determinação das formas P presentes no sedimento é um fator chave para prever o mecanismo de liberação ativo no sistema. O sedimento do reservatório do Boqueirão é suscetível à liberação de P ligado ao alumínio (NaOH-rP) na água devido ao predomínio desta forma em seus sedimentos concomitante com a alta temperatura e pH alcalino da água. Assim, os resultados deste estudo mostraram que ambientes mais quentes e alcalinos, como os da região semiárida, são suscetíveis à liberação de P ligado ao alumínio dos sedimentos. Além disso, o carregamento interno ainda pode ser agravado devido às mudanças climáticas nas regiões semiáridas. Este trabalho também apresentou que os níveis de P no sedimento antes e depois do experimento não foram significativamente diferentes porque a quantidade de P no sedimento é muito maior do que o P liberado. Mas a quantidade de P liberada já é elevada para a água, enfatizando a importância do sedimento como fonte de nutrientes que alimentam o processo de eutrofização.

Referências

- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. DE M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2014.
- BARBOSA, J. E. DE L.; MEDEIROS, E. S. F.; BRASIL, J.; et al. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 24, n. 1, p. 103–118, 2012.
- BORMANS, M.; MARŠÁLEK, B.; JANČULA, D. Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms: a review. **Aquatic**

- Ecology**, v. 50, n. 3, p. 407–422, 2016.
- BOSTRÖM, B.; PETTERSSON, K. Different patterns of phosphorus release from lake sediments in laboratory experiments. **Hydrobiologia**, v. 92, p. 415–429, 1982.
- BRASIL, J.; ATTAYDE, J. L.; VASCONCELOS, F. R.; DANTAS, D. D. F.; HUSZCAR, V. L. M. Drought-induced water-level reduction favors cyanobacteria blooms in tropical shallow lakes. **Hydrobiologia**, v. 770, p. 145–164, 2016.
- CAVALCANTE, H.; ARAÚJO, F.; NOYMA, N. P.; BECKER, V. Phosphorus fractionation in sediments of tropical semiarid reservoirs. **Science of the Total Environment**, v. 619–620, 2018.
- CHRISTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K. Conditions Affecting the Release of Phosphorus from Surface Lake Sediments. **Journal of Environment Quality**, v. 35, n. 4, p. 1181, 2006.
- COFFMAN, R. E.; KILDSIG, D. O. Hydrotropic Solubilization - Mechanistic Studies. **Pharmaceutical Research**, v. 13, n. 10, p. 1460–1463, 1996.
- CORNELISSEN, G.; NOORT, P. C. M. VAN; PARSONS, J. R.; GOVERS, H. A. J. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 2, p. 454–460, 1997.
- DODDS, W. K. Eutrophication and trophic state in rivers and streams. **Limnology and Oceanography**, v. 51, n. 1 II, p. 671–680, 2006.
- DOIG, L. E.; NORTH, R. L.; HUDSON, J. J.; et al. Phosphorus release from sediments in a river-valley reservoir in the northern Great Plains of North America. **Hydrobiologia**, v. 787, n. 1, p. 323–339, 2017.
- DONG, L. M.; YANG, Z. F.; LIU, X. H. Factors affecting the internal loading of phosphorus from calcareous sediments of Baiyangdian Lake in North China. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, n. 6, p. 1617–1624, 2011.
- DUTRA, R. P. S.; SILVA, J. B. DA; VARELA, M. L.; et al. Potentiality Assessment of Clays from Rio Grande do Norte, Brazil. Part-II: Technological Properties. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 47–50, 2008.
- EMBRAPA, B. A. **Brazilian Soil Classification System**. 2018.
- FIGUEIREDO, A. DO V.; BECKER, V. Influence of extreme hydrological events in the quality of water reservoirs in the semi-arid tropical region. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 23, n. 0, p. 1–8, 2018.
- FORMIGA, F. L.; ANDRADE, J. C. S.; ARAÚJO, P. A. S.; et al. Ceramic Industries of the Seridó Region (RN): Socio-economic Overview and Technological Characterization of Raw Materials. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 4, p. 30–36, 2013.
- GÄCHTER, R.; MEYER, J. S. The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. **Hydrobiologia**, v. 253, n. 1–3, p. 103–121, 1993.
- GÄCHTER, R.; MEYER, J. S.; MARES, A.; MEYER, S.; GDCHTER, R. of bacteria to release and fixation of Contribution in lake sediments phosphorus Mares. **Limnol. Oceanogr**, v. 33, n. 6, p. 1542–1558, 1988.
- GOLTERMAN, H. L. Phosphate release from anoxic sediments or “What did Mortimer really write?” **Hydrobiologia**, v. 450, p. 99–106, 2001.
- GONSIORCZYK, T.; CASPER, P.; KOSCHEL, R. Phosphorus binding forms in the sediment of an oligotrophic and eutrophic hard water lake of the baltic lake district (Germany). **Water Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 51–58, 1998.
- GROOT, C. J. DE; GOLTERMAN, H. L. On the presence of organic phosphate in some Camargue sediments: evidence for the importance of phytate. **Hydrobiologia**, v. 252, n. 1, p. 117–126, 1993.
- HE, J.; SU, D.; LV, S.; et al. Effects of Sediment Chemical Properties on Phosphorus Release

- Rates in the Sediment-Water Interface of the Steppe Wetlands. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p. 15, 2017.
- HUPFER, M.; LEWANDOWSKI, J. Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments - A long-lasting paradigm in limnology. **International Review of Hydrobiology**, v. 93, n. 4–5, p. 415–432, 2008.
- HUSZAR, V. L. M.; SILVA, L. H. S.; MARINHO, M.; DOMINGOS, P.; ANNA, C. L. S. Cyanoprokaryote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters. **Hydrobiologia**, p. 67–77, 2000.
- ILLÉS, E.; TOMBÁ CZ, E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 115–123, 2006.
- IPCC. Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers. **Ippc**, p. 31, 2014.
- JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. O. Importance of temperature , nitrate , and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow , eutrophic lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 37, n. 3, p. 577–589, 1992.
- JENSEN, H. S.; REITZEL, K.; EGEMOSE, S. Evaluation of aluminum treatment efficiency on water quality and internal phosphorus cycling in six Danish lakes. **Hydrobiologia**, v. 751, p. 189–199, 2015.
- JEPPESEN, E.; SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; et al. Lake responses to reduced nutrient loading – an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. **Freshwater Biology**, v. 50, p. 1747–1771, 2005.
- JESPERSEN, A. M.; CHRISTOFFERSEN, K. Measurements of chlorophyll-a from phytoplankton using ethanol as extraction solvent. **Arch. Hydrobiol.**, v. 109, p. 445–454, 1988.
- JIANG, X.; JIN, X.; YAO, Y.; LI, L.; WU, F. Effects of biological activity , light , temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake , China. **Water Research**, v. 42, p. 2251–2259, 2008.
- JIN, X.; WANG, S.; PANG, Y.; CHANG WU, F. Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China. **Environmental Pollution**, v. 139, n. 2, p. 288–295, 2006.
- KAISERLI, A.; VOUTSA, D.; SAMARA, C. Phosphorus fractionation in lake sediments - Lakes Volvi and Koronia, N. Greece. **Chemosphere**, v. 46, n. 8, p. 1147–1155, 2002.
- KIM, L.; CHOI, E.; STENSTROM, M. K. Sediment characteristics , phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments. **Chemosphere**, v. 50, p. 53–61, 2003.
- KOZERSKI, H.-P.; KLEEBERG, A. The Sediments and Benthic-Pelagic Exchange in the Shallow Lake Muggelsee (Berlin, Germany). **Internat. Rev. Hydrobiol.**, v. 83, n. 1, p. 77–112, 1998.
- LEITE, J. N. DE C.; BECKER, V. Impacts of drying and reflooding on water quality of a tropical semi-arid reservoir during an extended drought event. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 31, 2019.
- LI, H.; LIU, L.; LI, M.; ZHANG, X. Effects of pH , Temperature , Dissolved Oxygen , and Flow Rate on Phosphorus Release Processes at the Sediment and Water Interface in Storm Sewer. **Jornal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2013, p. 7, 2013.
- MACKAY, E. B.; MABERLY, S. C.; PAN, G.; et al. Geoengineering in lakes : Welcome attraction or fatal distraction ? **Inland Waters**, v. 4, p. 349–356, 2014.
- MARENGO, JOSÉ A; ALVES, L. M.; ALVALA, R. C. S. Climatic characteristics of the 2010-2016 drought in the semiarid Northeast Brazil region. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, p. 1973–1985, 2018.

- MARENGO, J. A.; CUNHA, A. P.; ALVES, L. M. A seca de 2012-15 no Nordeste do Brasil no contexto histórico. **Indicadores**, v. 3, n. November, p. 1–6, 2018.
- MARINHO, M. M.; NOYMA, N. P.; MAGALHÃES, L. DE; et al. External and internal phosphorus loads to a coastal urban lagoon, Jacarepaguá lagoon, Rio de Janeiro, Brazil. **Internal Phosphorus Loading in Lakes**. p.389–406, 2020.
- MEDEIROS, L. DE 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**, 2015.
- MENDONÇA-JÚNIOR, J. R. DE; AMADO, A. M.; VIDAL, L. DE O.; MATTOS, A.; BECKER, V. Extreme droughts drive tropical semi-arid eutrophic reservoirs towards CO₂ sub-saturation. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 30, n. 101, 2018.
- MISHRA, A. K.; SINGH, V. P. A review of drought concepts. **Journal of Hydrology**, v. 391, n. 1–2, p. 202–216, 2010.
- MORTIMER, C. H. The Exchange of Dissolved Substances between Mud and Water in Lakes. **The Journal of Ecology**, v. 30, n. 1, p. 147–201, 1941.
- MOSLEY, L. M. Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. **Earth-Science Reviews**, v. 140, p. 203–214, 2015.
- MOSS, B. Allied attack: climate change and eutrophication. **Inland Waters**, v. 1, n. 2, p. 101–105, 2014.
- MOURA, D. S.; LIMA NETO, I. E.; CLEMENTE, A.; et al. Modeling phosphorus exchange between bottom sediment and water in tropical semiarid reservoirs. **Chemosphere**, v. 246, 2020.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31–36, 1962.
- NOBRE, R. L. G.; CALIMAN, A.; CABRAL, C. R.; et al. Precipitation, landscape properties and land use interactively affect water quality of tropical freshwaters. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 137044, 2020.
- NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; et al. **Fertilidade do Solo**. Universidade Viçosa-MG, 2007.
- NURNBERG, G. K. Assessing internal phosphorus load - Problems to be solved. **Lake and Reservoir Management**, v. 25, n. 4, p. 419–432, 2009.
- OOSTERHOUT, F. VAN; LÜRLING, M. The effect of phosphorus binding clay (Phoslock®) in mitigating cyanobacterial nuisance: A laboratory study on the effects on water quality variables and plankton. **Hydrobiologia**, v. 710, n. 1, p. 265–277, 2013.
- RAMOS, S. DE O.; DANTAS, G. C. B.; LIRA, H. DE L.; PIMENTEL, P. M.; MARCIANO, J. E. A. Characterization of clays of deposits new located in Parelhas/RN, Brasil, aiming for application in the ceramic industry. **Revista Matéria**, v. 24, n. 2, p. 9, 2019.
- REITZEL, K.; HANSEN, J.; ANDERSEN, F. Ø.; HANSEN, K. S.; JENSEN, H. S. Lake Restoration by Dosing Aluminum Relative to Mobile Phosphorus in the Sediment. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 11, p. 4134–4140, 2005.
- REITZEL, K.; HANSEN, J.; JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. Ø.; HANSEN, K. S. Testing aluminum addition as a tool for lake restoration in shallow, eutrophic Lake Sønderby, Denmark. **Hydrobiologia**, v. 506–509, p. 781–787, 2003.
- ROCHA JUNIOR, C. A. N. DA; COSTA, M. R. A. DA; MENEZES, R. F.; ATTAYDE, J. L.; BECKER, V. Water volume reduction increases eutrophication risk in tropical semi-arid reservoirs. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 30, n. 0, 2018.
- ROLAND, F.; HUSZCAR, V. L. M.; FARJALLA, V. F.; et al. Climate change in Brazil: perspective on the biogeochemistry of inland waters. **Braz. J. Biol.**, v. 72, n. 3, p. 709–722, 2012.
- RYDIN, E. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. **Water Research**, v. 34, n.

- 7, p. 2037–2042, 2000.
- SCHINDLER, D. W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 279, n. 1746, p. 4322–4333, 2012.
- SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; et al. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba of use in water based drilling fluids. **Revista Escola de Minas: Mineração**, v. 66, n. 4, p. 485–491, 2013.
- SILVA, P. C. G. DA; MOURA, M. S. B. DE; KIILL, L. H. P. ; et al. Caracterização do Semiárido brasileiro: fatores naturais e humanos. In: I. B. . Sa; P. C. G. da. Silva (Eds.); **Semiárido brasileiro: pesquisa, desenvolvimento e inovação**. p.18–48, 2010.
- SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science : where do we go from here ? **Trends in Ecology and Evolution**, v. 24, p. 201–207, 2009.
- SØNDERGAARD, M. **Nutrient dynamics in lakes - with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration**. 2007.
- SØNDERGAARD, M.; BJERRING, R.; JEPPESEN, E. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes. **Hydrobiologia**, v. 710, n. 1, p. 95–107, 2013.
- SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; JEPPESEN, E. Retention and Internal Loading of Phosphorus in Shallow , Eutrophic Lakes. **The Scientific World**, 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**, p. 135–145, 2003.
- THORNTON, J. A.; RAST, W. A test of hypotheses relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes. **Comparative Reservoir Limnology and Water Quality Management**, p. 1–24, 1993.
- VALDERRAMA, J. C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. **Marine Chemistry**, v. 10, p. 109–122, 1981.
- VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S. DA; HOEPERS, A.; JUNIOR, I. G. DE S. Maximum phosphorus adsorption capacity as related to iron and aluminum forms in subtropical soils. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, n. 1, p. 1059–1068, 2010.
- WANG, J.; CHEN, J.; DING, S.; LUO, J.; XU, Y. Effects of temperature on phosphorus release in sediments of Hongfeng Lake , southwest China : an experimental study using diffusive gradients in thin-films (DGT) technique. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, n. 7, p. 5885–5894, 2015.
- WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. Third Edit ed. San Diego: Acadmic Press, 2001.
- YANG, C.; YANG, P.; GENG, J.; YIN, H.; CHEN, K. Sediment internal nutrient loading in the most polluted area of a shallow eutrophic lake (Lake Chaohu, China) and its contribution to lake eutrophication. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114292, 2020.
- YANG, Y.; ZHANG, J.; LIU, L.; et al. Experimental study on phosphorus release from sediment with fresh-water snail (*Bellamya aeruginosa*) bioturbation in eutrophic lakes. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 5, p. 2526–2536, 2020.
- ZHU, B.; WANG, Z.; ZHANG, X. Phosphorus fractions and release potential of ditch sediments from different land uses in a small catchment of the upper Yangtze River. **Journal of Soils and Sediments**, v. 12, n. 2, p. 278–290, 2012.

CAPÍTULO 3:

CONTROLE DA FERTILIZAÇÃO INTERNA DE FÓSFORO POR MEIO DA APLICAÇÃO DE COAGULANTES E ARGILAS EM ÁGUA E SEDIMENTO DE RESERVATÓRIO SEMIÁRIDO SUSCEPTÍVEL A RESSUSPENSÃO

Resumo: A recuperação de sistemas aquáticos eutrofizados é uma medida importante para assegurar a oferta de serviços ecossistêmicos importantes e a disponibilidade de água de boa qualidade para usos múltiplos. As atuais estratégias de manejo e mitigação da eutrofização envolvem a manipulação dos processos biogeoquímicos, especialmente do macronutriente fósforo (P), como as técnicas de geo-engenharia, que visam uma melhoria dos processos ecológicos em pouco tempo de aplicação, além da recuperação do sistema. Dentro dessa perspectiva, a técnica visa uma remoção rápida da biomassa fitoplanctônica (P particulado) – através da floculação e sedimentação (*Floc and Sink*) – associada à remoção do P dissolvido na água e bloqueio da fertilização interna a partir do capeamento do sedimento (*Floc and Lock*). Este estudo teve como objetivo avaliar a eficiência da aplicação de coagulantes e argilas na redução da biomassa algal e no controle da fertilização interna de P de um reservatório eutrófico em região tropical semiárida. Foram testadas as seguintes hipóteses: i) a combinação de coagulante e argila tem maior eficiência, do que o efeito isolado dos produtos, na sedimentação da biomassa algal e na inativação do fósforo no sedimento, controlando assim a fertilização interna; ii) a ressuspensão causa liberação de P do sedimento mesmo após a aplicação dos coagulantes e argilas, prejudicando a camada de capeamento e consequentemente a inativação de fósforo no sedimento. O trabalho foi realizado em escala de microcosmos. Água e sedimento foram coletados no reservatório Boqueirão de Parelhas (RN) para a realização dos seguintes experimentos: (1) de sedimentação da biomassa algal e fósforo total na água (*Floc & sink*); (2) de inativação de P no sedimento (*Floc & Lock*); e ainda (3) simulação de ressuspensão do sedimento. Foram utilizados nos experimentos 1 e 2: um coagulante inorgânico, policloreto de alumínio (PAC); um coagulante orgânico, Tanfloc (TAN); uma argila bentonita natural (BEN); e uma bentonita modificada com lantânio (BML). Os coagulantes sozinhos já foram suficientes para promover sedimentação da biomassa algal e fósforo total da coluna d'água. Ainda assim, a hipótese 1 foi comprovada, visto que, para inativação do P no sedimento é necessária uma argila com alta capacidade de adsorção, caso da BML. Ambos os coagulantes apresentaram bons resultados no experimento 1, porém o PAC apresentou reduções de P e cianobactérias bem mais expressivas que o TAN. Apesar de dispensável na diminuição de cianobactérias na água, a BML é indispensável na técnica de capeamento, enquanto a bentonita natural não apresentou minimização significativa na liberação de P do sedimento. Após a simulação de ressuspensão, todos os tratamentos apresentaram aumento de fósforo reativo solúvel, mesmo minutos após a agitação, mostrando que a técnica é vulnerável, caso o ambiente aplicado sofra com recorrentes eventos de ressuspensão do sedimento.

Palavras-chave: *Floc & Sink*, Sedimentação de cianobactérias, *Floc & Lock*, Inativação de Fósforo, Capeamento.

CONTROL OF INTERNAL PHOSPHORUS FERTILIZATION THROUGH THE APPLICATION OF COAGULANTS AND CLAYS IN WATER AND THE SEDIMENT OF A SEMIARID RESERVOIR SUSCEPTIBLE TO RESUSPENSION

Abstract: The recovery of eutrophic aquatic systems is an important measure to ensure the provision of important ecosystem services and the availability of good quality water for multiple uses. The current management and mitigation strategies for eutrophication involve the manipulation of biogeochemical processes, especially the macronutrient phosphorus (P), such as geo-engineering techniques, which aim to improve ecological processes in a short time, in addition to system recovery. Within this perspective, the technique aims at a rapid removal of phytoplanktonic biomass (particulate P) - through flocculation and sedimentation (Floc and Sink) - associated with the removal of P dissolved in water and blocking of internal fertilization from the capping of the sediment (Floc and Lock). This study aimed to evaluate the efficiency of the application of coagulants and clays in reducing algal biomass and in controlling the internal fertilization of P in an eutrophic reservoir in a semi-arid tropical region. The following hypotheses were tested: i) the combination of coagulant and clay has greater efficiency, than the isolated effect of the products, in the sedimentation of algal biomass and inactivation of phosphorus in the sediment, thus controlling internal fertilization; ii) resuspension causes release of P from the sediment even after the application of coagulants and clays, damaging the capping layer and consequently the inactivation of phosphorus in the sediment. The work was carried out on a microcosm scale. Water and sediment were collected in the Boqueirão de Parelhas reservoir (RN) to carry out the following experiments: (1) sedimentation of algal biomass and total phosphorus in water (Floc & sink); (2) inactivation of P in the sediment (Floc & Lock); and (3) resuspension simulation of the sediment. The following were used in experiments 1 and 2: an inorganic coagulant, aluminum polychloride (PAC); an organic coagulant, Tanfloc (TAN); a natural bentonite clay (BEN); and a lanthanum modified bentonite (BML). The coagulants alone were enough to promote sedimentation of algal biomass and total phosphorus in the water column. Even so, hypothesis 1 was proven, since in order to inactivate P in the sediment, a clay with high adsorption capacity is necessary, as in the case of BML. Both coagulants showed good results in experiment 1, but the PAC showed reductions in P and cyanobacteria that were much more expressive than the TAN. Despite being dispensable in the reduction and cyanobacteria in water, BML is indispensable in the capping technique, while natural bentonite did not present significant minimization in the release of P from the sediment. After resuspension simulation, all treatments showed an increase in soluble reactive phosphorus, even minutes after agitation, showing that the technique is vulnerable if the applied environment suffers from recurrent sediment resuspension events.

Key-words: *Floc & Sink*, Cyanobacterial Sedimentation, *Floc & Lock*, Phosphorus Inactivation, Capping.

Introdução

A eutrofização é um grave problema consequente de múltiplas ações, muitas vezes cumulativas ou ainda de grandes escalas espaço-temporais, que é difundida pelo mundo como uma das principais causas do comprometimento da qualidade de corpos aquáticos superficiais (LE MOAL et al., 2019). Entre as principais consequências do processo de eutrofização está a incidência de florações de algas e de cianobactérias potencialmente tóxicas, que geralmente é acompanhada de perda de biodiversidade, prejuízos econômicos, alteração de propriedades organolépticas e até mesmo danos paisagísticos (SCHINDLER, 2012). Diante disso, controlar o processo de eutrofização deve ser considerado como medida urgente quando nos referimos a qualidade da água, principalmente em locais que possuem esse recurso em quantidade muito baixa, como é o caso de regiões semiáridas. Para controlar a eutrofização, deve-se realizar o controle dos dois principais atores causadores desse processo: o fósforo e o nitrogênio (LE et al., 2019). Entretanto, pela maior facilidade de controle, muitas técnicas de restauração de ambientes eutrofizados focam no fósforo (P) (SCHINDLER et al., 2016)

O controle do fósforo deve ser realizado tanto através de (1) técnicas de contenção de cargas externas de nutrientes a partir das atividades desenvolvidas na bacia, quanto de (2) técnicas de controle da carga interna, como por exemplo, impedindo o fluxo de fósforo do sedimento para a água (SPEARS et al., 2014). Com o foco na segunda categoria, um método químico de restauração intitulado geoengenharia tem se tornando promissor. A geoengenharia pode ser definida como a manipulação de processos de um corpo hídrico superficial, utilizando substâncias naturais e/ou modificadas para induzir um comportamento ecológico desejado (MACKAY, ELEANOR B. et al., 2014). A diversidade de produtos químicos utilizados em técnicas de geoengenharia vem crescendo e incluem coagulantes metálicos, coagulantes orgânicos e outros compostos com afinidade química pelo fósforo, como argilas naturais ou modificadas.

A combinação desses compostos vem sendo bastante estudada nos últimos anos, podendo ser chamada de técnica *Floc & Sink* ou *Floc & Lock*. O termo *Floc & Sink* é utilizado para denominar o processo de remoção de biomassa de cianobactérias da coluna d'água de um manancial superficial através da aplicação de coagulante e lastro, promovendo a coagulação da biomassa algal, com consequente formação de flocos (*Floc*) e posterior sedimentação (*Sink*) com auxílio do lastro (NOYMA et al., 2016; LÜRLING et al., 2020). Já o termo *Floc & Lock* segue o mesmo raciocínio, substituindo o lastro por um adsorvente para a remoção de fósforo da água e sua inativação (*Lock*) no sedimento, através da formação de uma fina

barreira de material adsorvente de P acima do sedimento (LÜRLING; OOSTERHOUT, 2013; LÜRLING et al., 2020).

Para a formação de flocos, são amplamente utilizados compostos metálicos, principalmente à base de ferro e alumínio. Um exemplo de coagulante, inclusive bastante utilizado em estações de tratamento de água, é o policloreto de alumínio. Esse composto tem como vantagens uma alta eficiência na redução de turbidez, atuando sob uma ampla faixa de pH e ainda com um menor custo, em comparação com outros coagulantes (JIANG; GRAHAM, 1998). Entretanto, nos últimos anos vem crescendo a busca por coagulantes orgânicos, em busca de evitar a adição de compostos metálicos em ambientes naturais, que podem vir a comprometer a saúde humana e da biota, ou ainda visando baratear os custos da restauração. Um exemplo desse tipo de composto é o Tanfloc[®], um tanino extraído da casca da árvore acácia negra que compreende, principalmente, estruturas flavonoides, e é formulado como um pó comercializado pela empresa TANAC (Montenegro, Brasil). Em estudos recentes, o Tanfloc[®] apresentou alta eficiência na remoção de cianobactérias, se apresentando como uma alternativa promissora à substituição de compostos à base de alumínio (GUTIÉRREZ et al., 2015; BARRADO-MORENO, M. M. et al., 2016; HOU et al., 2018). Os taninos são eletricamente carregados positivamente, o que permite um bom equilíbrio na suspensão das algas, proporcionando sua sedimentação, e ainda podem ter uma boa eficiência em pH acima de 8 (BARRADO-MORENO, M. M. et al., 2016), que geralmente encontrados em mananciais da região semiárida (BARBOSA et al., 2012).

As argilas são utilizadas tanto como auxiliares da sedimentação, ajudando a dar peso ao floco formado (lastro), quanto como adsorventes de P da coluna d'água e formadores de camada de capeamento, minimizando o processo de fertilização interna de fósforo (PAN et al., 2011). A Bentonita Modificada com Lantânio (BML), comercializada como Phoslock[®], merece destaque, graças a forte adsorção ao fósforo, dificultando sua liberação do sedimento (WAAJEN et al., 2015b). Apesar da eficiência comprovada em diversos estudos (YIN et al., 2018), a BML e outros produtos modificados possuem alto custo; por isso, materiais naturais como solos de locais próximos ao manancial de estudo são cada vez mais procurados e estudados (MAGALHÃES, DE et al., 2016; NOYMA et al., 2016).

Apesar desses materiais de geoengenharia fornecerem esperança no controle da eutrofização de mananciais, alguns fatores podem prejudicar sua aplicabilidade em escala real, especialmente no que concerne à inativação do fósforo no sedimento, como a ressuspensão do sedimento (LÜRLING; WAAJEN; et al., 2016; YIN et al., 2016). Lagos rasos são extremamente susceptíveis à ressuspensão pelo vento, o que pode redistribuir os

materiais depositados nos sedimentos superficiais, reduzindo a eficiência do controle interno de P (FAN et al., 2001; EGEMOSE et al., 2010). Além do vento, peixes bentívoros também possuem papel importante tanto na fertilização interna, quanto na redução da eficiência de materiais de capeamento; pois durante a alimentação, esses organismos ressuspendem o sedimento aumentando a turbidez da água e translocando o fósforo depositado no sedimento, bem como contribuindo para a ineficiência de técnicas de geoengenharia (ARAÚJO et al., 2016).

Elevadas temperaturas e períodos de escassez de chuvas provocam flutuações nos níveis de água e concentrações de nutrientes (MOSS, 2014). Essas características são predominantes em regiões tropicais, principalmente semiáridas. Já é comprovado que a seca (escassez de chuvas) das regiões semiáridas intensifica o processo de eutrofização (FIGUEIREDO; BECKER, 2018; ROCHA JUNIOR et al., 2018; LEITE; BECKER, 2019), favorecendo a predominância e recorrência de florações de cianobactérias (PANOSSO et al., 2007; COSTA et al., 2009; BRASIL et al., 2016). Além disso, a região semiárida brasileira é marcada pela presença de lagos artificiais rasos (BARBOSA e al., 2012) e presença de algumas espécies de peixes bentívoros (NASCIMENTO et al., 2014), que podem provocar ressuspensão de sedimento, amentando a fertilização interna. Desse modo, a importância da adoção de medidas para controle da eutrofização nessas regiões é ainda mais evidente.

Dessa forma, esse trabalho objetiva avaliar a eficiência da aplicação de coagulantes e argilas no controle da fertilização interna de fósforo de um reservatório eutrófico em região tropical semiárida. Foram testadas as seguintes hipóteses: (1) a combinação de coagulante e argila tem maior eficiência, do que o efeito isolado dos produtos, na sedimentação de cianobactérias e na inativação do fósforo no sedimento, controlando assim a fertilização interna; (2) a ressuspensão causa liberação de P do sedimento mesmo após a aplicação dos coagulantes e argilas, prejudicando a camada de capeamento e conseqüentemente a inativação de fósforo no sedimento.

Materiais e Métodos

Área de estudo e amostragem

O estudo foi realizado com água e sedimentos do reservatório Boqueirão de Parelhas (6°41'42,39" Sul e 36°37'43,07" Oeste), pertencente à bacia Piranhas-Açu, nordeste do Brasil. A região é caracterizada por elevadas temperaturas, baixa precipitação anual (SILVA et al., 2010; BARBOSA et al., 2012) e ventos fortes (SANTOS et al., 2018).

Segundo a SEMARH (Secretaria De Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Rio Grande do norte), Boqueirão de Parelhas tem aproximadamente 30 anos desde a construção do barramento em trecho do rio Seridó, em 1988, que deu origem ao reservatório. Este possui uma capacidade máxima de 84,8 milhões de m³ e uma profundidade máxima de 29 m. Entretanto, devido a um período de estiagem prolongada de chuvas na região entre 2012 a 2017, o reservatório teve drástica redução de volume e conseqüentemente de profundidade. De acordo com monitoramento da SEMARH, durante o período de coleta, janeiro de 2019, o reservatório estava com 22% de seu volume máximo e uma profundidade de 9 m no ponto de coleta, próximo ao barramento e à estrutura de captação de água para abastecimento humano.

No ponto e data supracitados, foram coletadas amostras de água e sedimento para caracterização inicial, ensaio de *floc & sink*, experimento de capeamento do sedimento e simulação de ressuspensão. As amostras de água foram coletadas com garrafa de *Van Dorn*, em profundidade superficial (para caracterização inicial e ensaio de *floc & sink*) e próxima ao sedimento (para caracterização inicial e experimentos de capeamento e ressuspensão). A amostragem do sedimento foi realizada com tubo de PVC (8 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento) acoplado à um coletor *Kajak*. Apenas os primeiros 10 cm de sedimento foram usados no experimento de capeamento, profundidade usada em vários outros estudos (REITZEL et al. 2003; REITZEL et al. 2005; JENSEN et al. 2015). Todas as amostras (sedimento e água) foram dispostas em recipientes de polietileno, fechadas, deixadas no escuro e transportadas para o laboratório em temperatura ambiente.

Análise das amostras

Foram realizadas in situ medições oxigênio dissolvido e temperatura da água, por meio de um oxímetro portátil. Ao chegar ao laboratório, foram realizadas medições de pH (através de pHmetro), turbidez (através de turbidímetro), fósforo total (MURPHY; RILEY, 1962; VALDERRAMA, 1981), fósforo reativo solúvel (MURPHY; RILEY, 1962), substâncias húmicas (LEENHEER; CROUÉ, 2003) e clorofila-a (JESPERSEN; CHRISTOFFERSEN, 1988). A densidade de cianobactérias foi quantificada em microscópio invertido Leica a 400X em câmaras de sedimentação segundo Utermöhl (1958), contando os indivíduos em transectos horizontais (APHA, 1999).

Produtos utilizados nos experimentos

Neste estudo foram utilizados um coagulante inorgânico, o Cloreto de Polialumínio (PAC), e um orgânico, o Tanfloc (TAN), de forma isolada e combinada com duas argilas,

uma modificada, a Bentonita Modificada com Lantânio (BML), e uma Bentonita Natural (BEN). O PAC foi obtido na Companhia de Abastecimento e Esgotos do Rio Grande do Norte – CAERN (Sabará Químicos e Ingredientes S.A – Pernambuco, Brasil). O TAN foi obtido na Companhia de Água e Esgotos da Paraíba – CAGEPA (TANAC S/A – Rio Grande do Sul, Brasil). A BML, comercialmente chamada de Phoslock[®], é desenvolvida pela *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization* (CSIRO) e distribuída pela HydroScience (Rio Grande do Sul, Brasil). Já a BEN foi fornecida pela empresa Bentonisa (Paraíba, Brasil).

Ensaio de sedimentação

Os ensaios de sedimentação (*floc & sink*) objetivaram encontrar doses de coagulantes e argilas eficazes na sedimentação de fósforo e biomassa algal da água do reservatório Boqueirão. Os ensaios foram realizados de acordo com metodologia similar a de estudos como o de Lucena-Silva et al. (2019) e Noyma et al. (2016), sendo dividido em três etapas: 1- escolha da melhor dose de coagulante; 2- escolha da melhor dose de argila combinada com a dose de coagulante escolhida na etapa anterior e; 3- combinação das melhores doses, isoladas e combinadas. As duas primeiras etapas podem ser entendidas como testes iniciais, enquanto que a terceira seria escolha do melhor tratamento.

Em todas as etapas os produtos foram aplicados em alíquotas de 100 ml de água não filtrada do reservatório Boqueirão, inseridas em tubos de ensaio de vidro de 110 ml de capacidade. Após aplicação dos produtos, as amostras foram agitadas com bastão de vidro, por cerca de 30 segundos e depois deixadas em repouso por 1 hora. Após esse período, foram coletadas alíquotas no topo dos tubos para análises de turbidez, fósforo total, fósforo reativo solúvel, clorofila e contagem de cianobactérias (por metodologias descritas no tópico 6.2.4). Medições de pH foram realizadas nos próprios tubos antes da coleta das alíquotas. Todas as etapas do experimento foram realizadas em triplicata.

Na etapa 1 foram testadas as seguintes doses de PAC: 2, 4, 6 e 8 mg L⁻¹. Já as dosagens de TAN foram: 8, 10, 14 e 16 mg L⁻¹. Doses escolhidas baseadas em literaturas (BARRADO-MORENO, MARÍA M. et al., 2016; MIRANDA et al., 2017; NOYMA et al., 2017; HOU et al., 2018; LUCENA-SILVA; MOLOZZI; SEVERIANO, S.; et al., 2019). Todas as doses de PAC apresentaram diminuição de clorofila e fósforo total, por isso, a menor dose (2 mg L⁻¹) foi escolhida, pelo menor gasto de produto e menor possibilidade de diminuição do pH da água. Já para o TAN essa eficiência na diminuição de fósforo total e clorofila só foi vista a partir da dose de 10 mg L⁻¹, sendo esta a dose escolhida. Com os resultados da etapa 1, o efeito de diferentes concentrações de lastros em combinação com a dose ótima de coagulante

foi testado. Ambos os lastros foram aplicados em doses de 50, 100, 200 e 400 mg.L⁻¹. A dose escolhida foi a de 50 mg L⁻¹, pois foi verificado que não as eficiências de remoção de fósforo total e clorofila com a adição das argilas foram as mesmas para todas as doses, por isso, a menor dose foi escolhida. Por fim, foi avaliado o efeito dos coagulantes e lastros em remover fósforo total e cianobactérias, sozinhos e combinados, nas amostras, aplicando as doses fixas de coagulante e lastro anteriormente mencionadas, com os seguintes tratamentos em triplicata: controle, PAC, TAN, BML, BEN, PAC+BML, PAC+BEN, TAN+BML e TAN+BEN.

Experimento de capeamento do sedimento

Após os ensaios de sedimentação (*Floc & Sink*) foi realizado um experimento de capeamento do sedimento, que também pode ser intitulado de *Floc & Lock*, para verificar a eficiência dos coagulantes e argilas já mencionados na diminuição da liberação de fósforo do sedimento para a coluna d'água. O experimento foi realizado em béqueres de vidro (revestidos com papel alumínio para proteção de luz, simulando o fundo do reservatório) contendo amostras da água (500 ml) sobreposta ao sedimento (150 g) de Boqueirão de Parelhas, em trélicas.

Os tratamentos foram dispostos da mesma forma que na etapa 3 dos ensaios de sedimentação (PAC, TAN, BML, BEN, PAC+BML, PAC+BEN, TAN+BML e TAN+BEN), sendo assim, foram aplicadas as mesmas quantidades de produtos, realizando-se também mistura superficial com bastão de vidro seguido de repouso por 24 horas, para sedimentação. Logo após esse período, foi adicionada uma quantidade de argila (com exceção dos tratamentos PAC e TAN) para formação de camada acima do sedimento capaz de minimizar a liberação de fósforo, ou seja, capeamento. Para a formação da camada de capeamento, estudos sugerem que a BML seja aplicada na dose de 100:1 para a relação BML:P (OOSTERHOUT; LÜRLING, 2013). Já a BEN, por ser um produto natural, não possui indicações de dosagens nem estudos de adsorção ou capeamento, sendo assim, optou-se por adotar a mesma dose da BML. Porém, para encontrar a quantidade de argila é necessário encontrar a quantidade de P no sedimento (Equação 1).

$$\text{Equação 1: } P_{\text{Sedimento}} = V_{\text{Sedim}} * P_{\text{móvelSedim}} * D_{\text{Sedim}}$$

P_{Sedim} = fósforo no sedimento (g)

V_{Sedim} = volume de sedimento nos béqueres (m³) = 0,0004 m³

$P_{\text{móvel}}$ = quantidade de fósforo móvel/disponível determinado pelo fracionamento (mg Kg⁻¹)

D_{Sedim} = Densidade média do sedimento (Kg m⁻³) = 1,3 g cm⁻³ ou ainda 1300 Kg m⁻³

A quantidade de P móvel/disponível no sedimento geralmente é considerada como a soma de PT na água intersticial, PT ligado a ferro e P orgânico ligado a alumínio (REITZEL et al., 2005; VICENTE et al., 2008), estimada pela análise das formas de P através de técnica de fracionamento. De acordo com Cavalcante et al. (submetido), esta quantidade móvel de fósforo no sedimento de Boqueirão de Parelhas é de 219,1 mg Kg⁻¹. Dessa forma, a quantidade de fósforo no sedimento calculada foi de 0,113 g. Portanto, foi aplicado 11,3 g das argilas para formação da camada de capeamento.

O experimento teve duração de 42 dias, onde nos dias 3, 7, 14, 21, 28, 35 e 42 foram coletadas alíquotas para análise de FRS. A temperatura do ar foi mantida a 28°C por meio de incubadoras. Não houve controle de oxigênio dissolvido e pH, apenas monitoramento, não sendo observada variação significativa. Além disso, para verificar liberação ou retenção de fósforo foi calculada a taxa de liberação ou ainda fluxo de fósforo do sedimento para a água (Equação 2) (HE et al., 2017).

$$\text{Equação 2: } P_{Flux} = \left(\frac{(C_t - C_i) * V}{A * t} \right) / 1000$$

P_{flux} = fluxo de P do sedimento para a água (mg m⁻²d⁻¹)

C_t = concentração de P na água no tempo “t” (µg L⁻¹)

C_i = concentração inicial de P na água (µg L⁻¹)

V = Volume de água = 0,9 L

A = área da superfície do sedimento no copo ou área da base do copo = 0,008 m²

t = Tempo de duração do experimento = 42 dias

Simulação de ressuspensão do sedimento

A fim de verificar o comportamento da técnica de capeamento após um evento de resuspensão do sedimento, foi realizada uma agitação através do equipamento *jar test*. No dia 42 do experimento de capemaento, após a coleta de alíquota para análise de FRS, os béqueres foram levados até o *jar test* para agitação superficial da coluna de água, induzindo assim à ressuspensão do sedimento. Foi utilizada uma rotação baixa (50 rpm) durante 2 minutos. Após a agitação, novas alíquotas foram retiradas para análise de FRS: minutos após a agitação, 24 horas após a agitação e 7 dias depois. Assim como no experimento de capeamento, foram calculadas os fluxos de fósforo do sedimento para a água (Equação 2).

Análises estatísticas

Para verificar diferenças significativas nas concentrações de turbidez, PT, FRS, pH e clorofila entre os tratamentos dos ensaios de sedimentação foram realizadas análises de variância de um fator (ANOVA one-way), seguidas de testes de Tukey. O mesmo teste foi realizado para comparar as taxas de liberação de fósforo do sedimento entre os tratamentos do experimento, tanto antes como após ressuspensão. A normalidade e a homocedasticidade dos dados foram avaliadas pelos testes de Kolmogorov-Smirnov e Levene, respectivamente. As análises estatísticas foram realizadas no Software R for Windows, considerando um nível de significância de 5%.

Resultados

Caracterização inicial da água utilizada nos experimentos

No período de coleta, o reservatório Boqueirão estava com 22% de sua capacidade total e 9 m de profundidade no ponto de coleta, sendo possível notar diferenças entre superfície e fundo (Tabela 1) para a concentração de OD, turbidez e concentração de P.

Tabela 1: Características físico-químicas e biológicas iniciais da água utilizada nos experimentos, coletada na superfície e no fundo do reservatório Boqueirão de Parelhas, em março de 2019.

Parâmetro	Superfície	Fundo
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	7,6	4,9
Temperatura (° C)	29	28,9
pH	8,2	8,1
Turbidez (UT)	36,4	69,9
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	110,5	-
Fósforo Total (µg L ⁻¹)	77	94,5
Fósforo Reativo Solúvel (µg L ⁻¹)	21,8	32
Substâncias Húmicas	0,204	0,183
Densidade de cianobactérias (indivíduos mL ⁻¹)	1930 ± 523	-
<i>Raphidiopsis raciborskii</i>	973 ± 188	-
<i>Planktolyngbya limnetica</i>	956 ± 387	-

Apesar de não apresentar anoxia no fundo, o oxigênio foi menor próximo ao sedimento. Em contrapartida a turbidez, o fósforo total e o fósforo reativo solúvel foram maiores no fundo do que na superfície. A água utilizada no experimento apresentou alto valor de clorofila e fósforo total na superfície, podendo ser classificado como eutrófico (THORNTON; RAST,

1993). Além disso, foi verificada a presença e dominância das espécies filamentosas de cianobactérias *Raphidiopsis raciborskii* e *Planktolyngbya limnetica*.

Ensaio de sedimentação

A aplicação dos coagulantes e argilas, de forma isolada e combinada, apresentaram diferenças significativas, em comparação ao controle, para clorofila, turbidez, fósforo total e fósforo reativo solúvel (todos com $p < 0,0001$) (Figura 1). Todos os tratamentos reduziram significativamente a turbidez e fósforo total e reativo solúvel no topo dos tubos, com exceção do tratamento TAN+BEN para a quantidade de PT (Figura 1). Já a clorofila foi reduzida significativamente nos tratamentos PAC, TAN, BML, PAC+BML e PAC+BEM (Figura 1a). Enquanto o pH não apresentou variação significativa entre os tratamentos (Figura 1b).

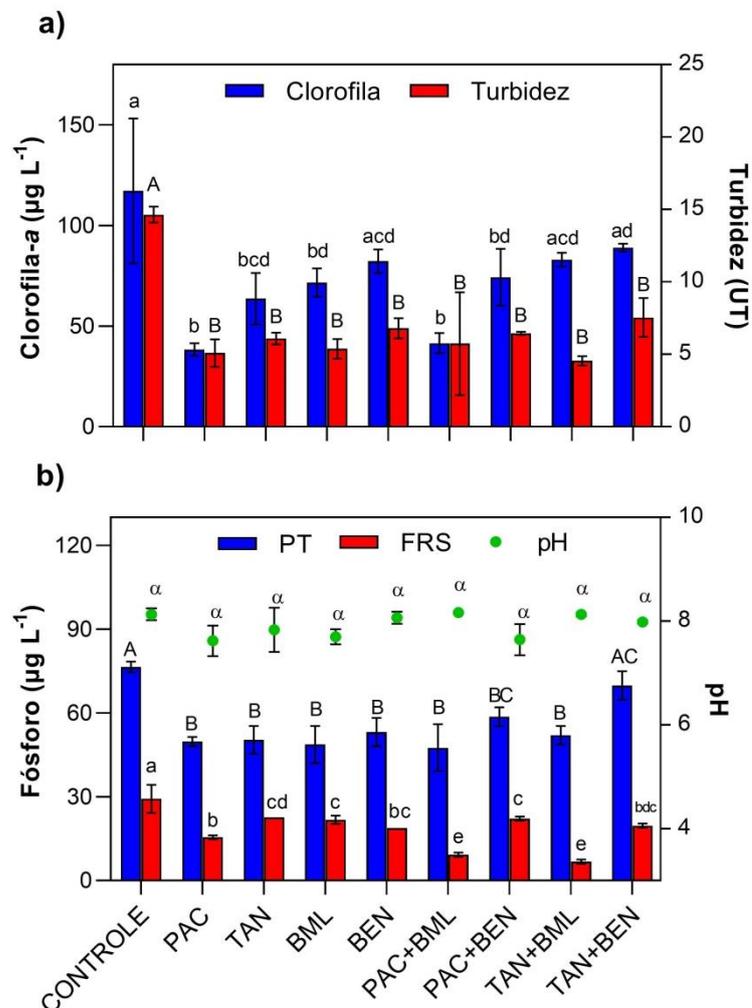


Figura 1: a) Concentrações de clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$), turbidez (UT); b) fósforo total (PT, $\mu\text{g L}^{-1}$), fósforo reativo solúvel (FRS, $\mu\text{g L}^{-1}$) e valores de pH em alíquotas retiradas dos topos dos tubos utilizados na etapa 3 dos ensaios de sedimentação (Floc & Sink) com água do reservatório Boqueirão de Parelhas e aplicação de doses fixas de Policloreto de alumínio (PAC, 2mg L^{-1}), Tanfloc (TAN, 10 mg L^{-1}), Bentonita Modificada com Lantânio (BML, 100

mg L⁻¹) e Bentonita Natural (BEN, 100 mg L⁻¹). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey para $p \leq 0,05$.

Ainda com as alíquotas da terceira etapa dos ensaios de sedimentação foi realizada contagem de cianobactérias, verificando que não houve diferença entre os tratamentos (diferentes produtos aplicados) na densidade de cianobactérias (Figura 2). Porém, a densidade reduziu significativamente em todos os tratamentos em comparação ao controle, com exceção de TAN+BEN para *Raphidiopsis raciborskii* (Figura 2).

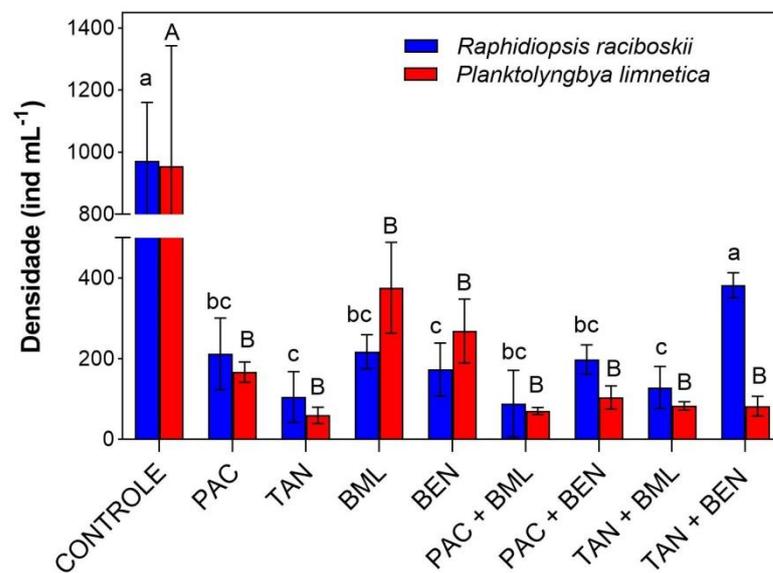


Figura 2: Densidade de cianobactérias (ind mL⁻¹) em alíquotas retiradas dos topos dos tubos utilizados na etapa 3 dos ensaios de sedimentação (*Floc & Sink*) com água do reservatório Boqueirão de Parelhas e aplicação de doses fixas de Policloreto de alumínio (PAC, 2mg L⁻¹), Tanfloc (TAN, 10 mg L⁻¹), Bentonita Modificada com Lantânio (BML, 100 mg L⁻¹) e Bentonita Natural (BEN, 100 mg L⁻¹). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey para $p \leq 0,05$.

Experimento de capeamento e simulação de ressuspensão

O monitoramento de FRS do experimento de capeamento mostrou que houve aumento significativo das concentrações de fósforo em todos os tratamentos ao longo dos 49 dias (Figura 3). De forma geral, houve aumento no FRS entre os dias 7 e 14, seguida de uma estabilização, com aumento brusco no dia 42, no qual os tratamentos passaram por agitação, simulando ressuspensão do sedimento. Os resultados mostram que houve aumento significativo da concentração de FRS na água logo após o evento de ressuspensão (Figura 4).

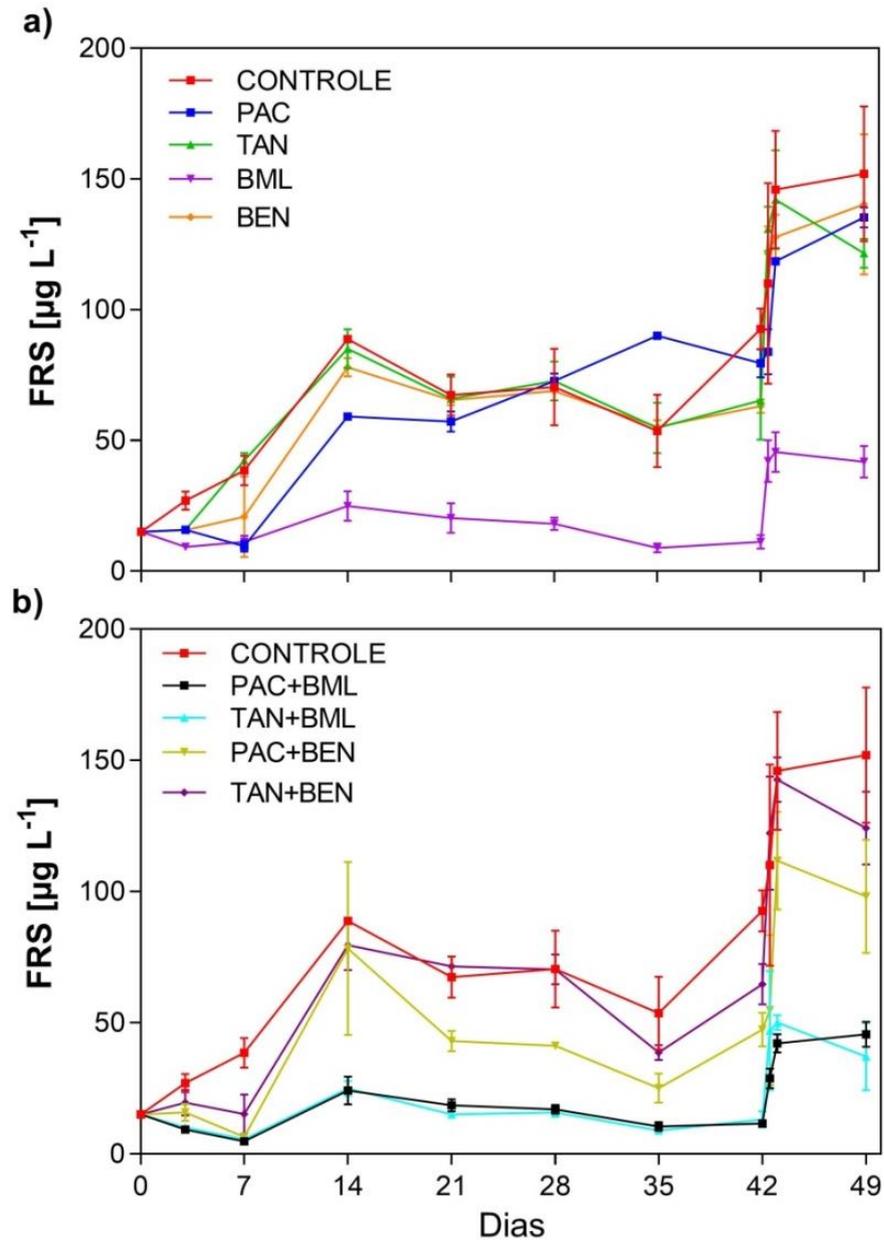


Figura 3: Variação da concentração de fósforo reativo solúvel (FRS, $\mu\text{g L}^{-1}$) na água sobrejacente ao sedimento do reservatório Boqueirão de Parelhas em microcosmos, durante 49 dias (42 de experimento de capeamento + 7 dias após ressuspensão do sedimento), após aplicação de coagulantes (2 mg L^{-1} de PAC e 10 mg L^{-1} TAN) e argilas (50 mg L^{-1} + dose para capeamento de $11,3 \text{ g}$ de BML e BEN) de forma a) isolada e b) combinada.

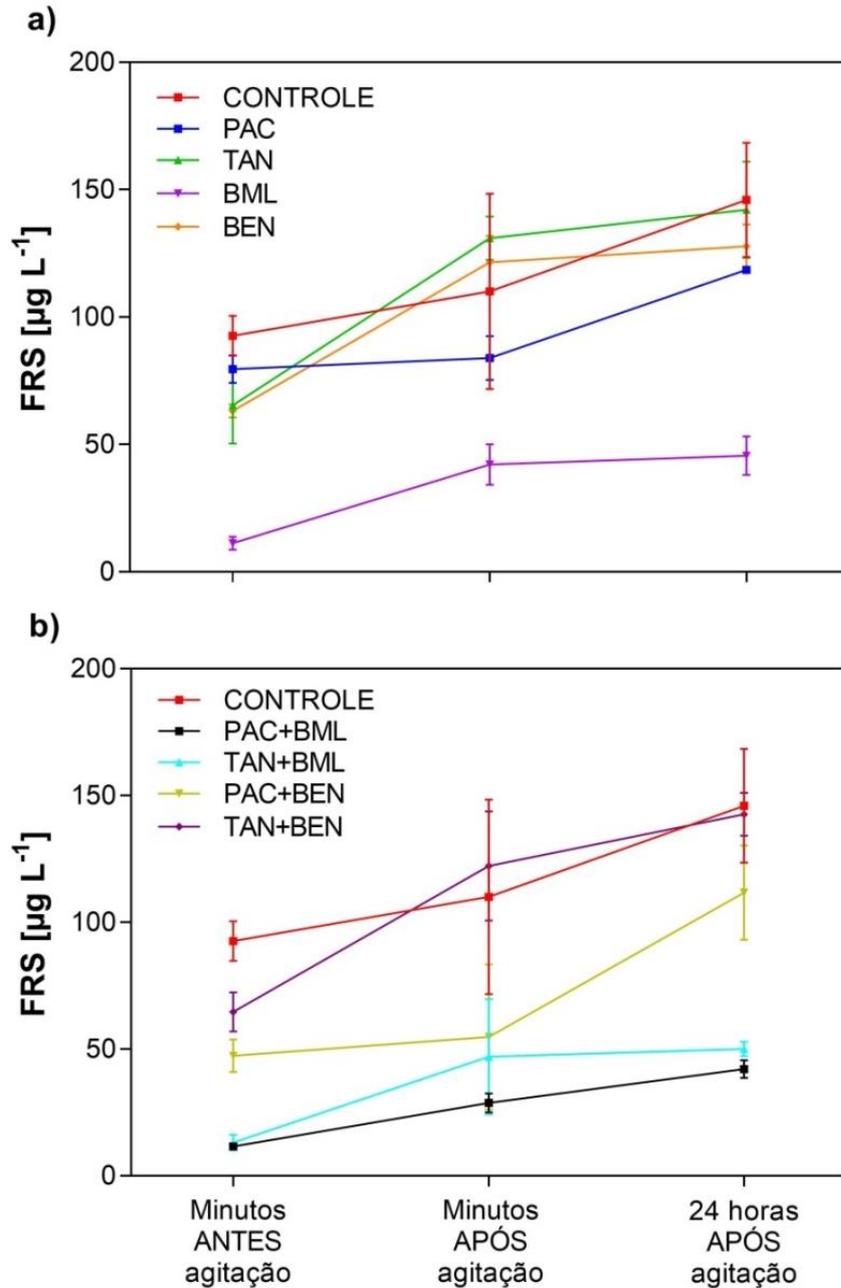


Figura 4: Variação da concentração de fósforo reativo solúvel (FRS, $\mu\text{g L}^{-1}$) na água sobrejacente ao sedimento do reservatório Boqueirão de Parelhas em microcosmos, durante 49 dias, após aplicação de coagulantes (2 mg L^{-1} de PAC e 10 mg L^{-1} TAN) e argilas (50 mg L^{-1} + dose para capeamento de $11,3 \text{ g}$ de BML e BEN) de forma a) isolada e b) combinada.

Através dos resultados das concentrações de fósforo ao longo dos dias (Figura 3) já é possível perceber que houve liberação de P mesmo com aplicação dos produtos e ainda que os tratamentos com BML, tanto isolada quanto combinada com os coagulantes, apresentou menor liberação em relação ao controle ($p < 0,0001$). Essas informações ficam ainda mais evidentes com os dados de fluxo de fósforo do sedimento para a água ou taxas de liberação (Figura 5 a). É possível notar ainda o efeito da agitação do sedimento, que aumentou

significativamente ($p < 0,0001$) as taxas de liberação em todos os tratamentos, inclusive com BML, embora em menor quantidade (Figura 5 b).

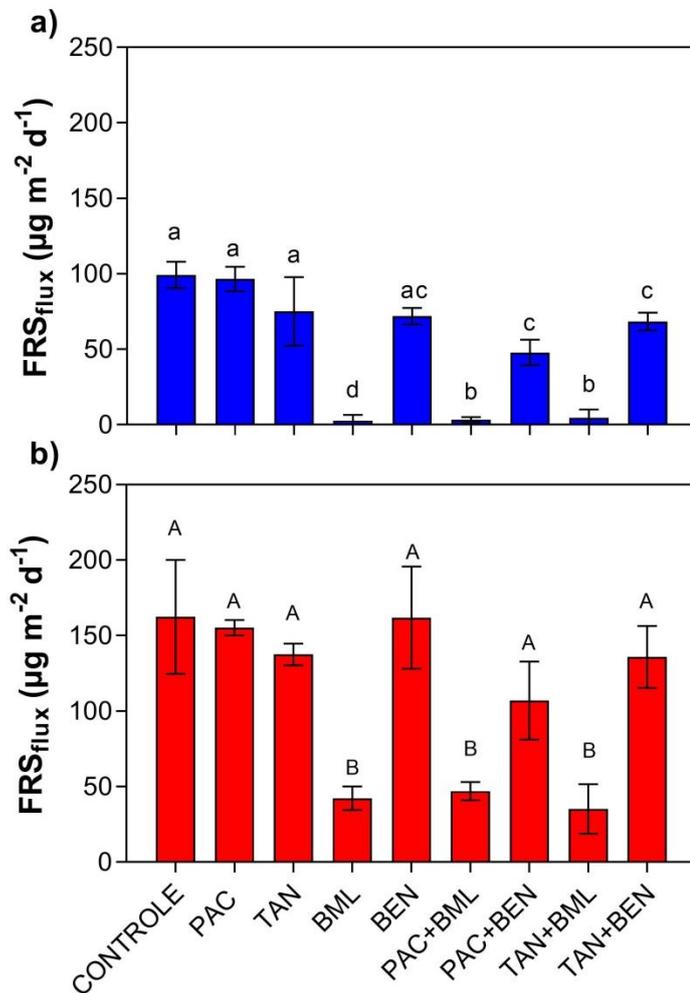


Figura 5: Fluxo de lançamento de P a partir dos sedimentos para a coluna d'água ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) após a) 42 dias de experimento com água e sedimento de Boqueirão de Parelhas; e b) após 49 dias, incluindo efeito de simulação de ressuspensão. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey para $p \leq 0,05$.

Discussões

A primeira hipótese testada neste trabalho foi “a combinação de coagulante e argila tem maior eficiência do que o efeito isolado dos produtos na sedimentação de cianobactérias e na inativação do fósforo no sedimento, controlando assim a fertilização interna”. Os resultados dos experimentos de sedimentação mostraram que somente os coagulantes já são suficientes para redução de fósforo e cianobactérias na água, não necessitando das argilas. Entretanto, os resultados do experimento de capeamento comprovaram que somente a BML conseguiu minimizar a liberação de fósforo dos sedimentos. Portanto, a hipótese 1 foi confirmada, já que

para um efeito completo sobre a fertilização interna, é necessária a combinação de coagulante e argila com alta capacidade de adsorção de fósforo.

A hipótese que a combinação de coagulante e argila tem maior eficiência do que o efeito isolado dos produtos na sedimentação de cianobactérias e na inativação do fósforo no sedimento, controlando assim a fertilização interna foi aceita. Embora os resultados dos experimentos de sedimentação mostrem que somente os coagulantes já são suficientes para redução de fósforo e cianobactérias na água, não havendo a necessidade das argilas, os resultados do experimento de capeamento comprovaram que somente a BML conseguiu minimizar a liberação de fósforo dos sedimentos. Portanto, foi observado que para um efeito completo sobre a fertilização interna, se faz necessário a combinação de coagulante e argila com alta capacidade de adsorção de fósforo.

A aplicação dos produtos nos ensaios de sedimentação resultou na diminuição significativa de turbidez, fósforo (PT e FRS), clorofila e cianobactérias no topo dos tubos, portanto a técnica *Floc & Sink* se mostrou efetiva para a água de Boqueirão de Parelhas, utilizada nos experimentos desse estudo, corroborando com outros estudos com a mesma abordagem (PAN et al., 2011; MAGALHÃES, DE et al., 2016; NOYMA et al., 2016; ARAÚJO et al., 2018). Entretanto, a aplicação somente dos coagulantes resultou na formação de aglomerados com tamanho e peso suficientes para que ocorresse sedimentação, fenômeno também observado em outros estudos (MIRANDA et al., 2017; OLIVEIRA, 2017). A concentração de TAN aplicada (10 mg L^{-1}) conseguiu reduzir significativamente turbidez, fósforo (PT e FRS), clorofila e cianobactérias, em comparação ao controle. Entretanto, essa redução não foi tão expressiva quanto nos tratamentos com o PAC, principalmente nos valores de clorofila e FRS. A explicação para esse fato pode ser que coagulantes à base de alumínio formam um floco ligeiramente mais pesado, enquanto que o floco gerado com o uso do TAN é mais leve (SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2009). Além disso, o TAN precisa de um tempo de agitação lenta de pelo menos 30 min para coagulação com alta eficiência, pois com tempos de mistura mais curtos, a porcentagem de células de microalgas removidas é menor devido à diminuição do contato entre as células e as moléculas de TAN (BARRADO-MORENO, M. M. et al., 2016). Atrelado a isso, o floco formado com o uso do TAN possui uma forma mais irregular, com uma área de contato maior que o floco formado por coagulantes à base de alumínio, como o PAC (GUTIÉRREZ et al., 2015). Sendo assim, a metodologia para o teste de sedimentação adotada por este trabalho pode ter sido um limitação para a melhor ação do tanfloc: devido à reduzida área superficial dos tubos de ensaio, o floco formado não conseguiu sedimentar tão eficientemente quanto o floco do PAC.

Além disso, a metodologia dos tubos impossibilita o controle da agitação lenta após a aplicação do coagulante.

O uso de sais de alumínio, como o caso do PAC, no tratamento de água, é algumas vezes assumido como desvantagem por presumir efeitos tóxicos à biota aquática e até ao ser humano (FLATEN, 2001; HERRMANN, 2001). Entretanto, a toxicidade dos metais depende do pH do meio, como o caso do íon Al^{3+} , que é considerado tóxico, mas só prevalecem em pH inferiores a 6 (GENSEMER; PLAYLE, 1999). O pH da água de Boqueirão é geralmente 8 e durante o experimento não houve diminuição para valores abaixo de 7, sendo assim, a dosagem de PAC utilizada no experimento é considerada segura. O mesmo serve para reservatórios da região semiárida, que geralmente apresentam águas alcalinas (BARBOSA; MEDEIROS; BRASIL, JANDERSON; et al., 2012). Além disso, a dose de 2 mg L^{-1} é segura ainda por ser uma dose baixa, já que altas dosagens podem provocar lise celular (MEREL et al., 2013; MIRANDA et al., 2017).

A *Raphidiopsis raciborskii* foi a cianobactéria dominante na água utilizada no experimento. Ela é uma cianobactéria filamentosa que possui a habilidade de regular sua posição na coluna d'água através de vacúolos de gás, denominados aerotópos (WALSBY, 1994), o que pode dificultar a sua sedimentação. Porém, não foi observado dificuldade de sedimentação nesse estudo, já que a densidade diminuiu significativamente em todos os tratamentos em relação ao controle. Vale ressaltar a importância da remoção desta espécie, devido ao seu potencial de toxicidade e à alta capacidade de estocar fósforo (PADISÁK, 1997).

No experimento de capeamento (*Floc & Lock*), a presença da BML levou a redução significativa no fluxo de FRS do sedimento para água, apresentando os menores valores. A combinação dos coagulantes com a bentonita natural também apresentaram reduções significativas, porém bem menos expressivas que os com BML. A elevada capacidade da BML em controlar as cargas internas de P é devida ao fato de que o íon La^{3+} (lantânio) adsorvido na matriz dessa argila, quando em meio na presença de fosfato (PO_4^{3-}), forma um composto intitulado rabdofano ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), que possui baixa solubilidade em meio aquoso (JOHANNESSON; LYONS, 1994). Após a precipitação do rabdofano, é formada acima do sedimento uma camada de capeamento que serve como barreira de adsorção, podendo impedir a liberação por um longo período de tempo (DITHMER et al., 2016).

Alguns trabalhos recentes com a aplicação de BML para capeamento do sedimento apresentaram fluxos de P negativos, ou seja, indicando retenção e não liberação deste nutriente (OLIVEIRA, 2017; MAGALHÃES, DE et al., 2019). Mesmo que

significativamente menores que o controle, os fluxos de P encontrados neste estudo foram positivos em todos os tratamentos. Isso significa que ainda houve liberação de P do sedimento após aplicação da camada de BML. Logo, algo pode ter interferido no funcionamento da argila modificada. Uma variável que pode afetar o mecanismo de ação da BML é a elevada quantidade de substâncias húmicas na água (LÜRLING et al., 2014). A água utilizada nos experimentos, apresentou um alto valor de absorvância a 254nm (0,205) que é indicativo de alta concentração de substâncias húmicas. As substâncias húmicas podem ter afetado o processo de formação do raddofano, através da formação de complexos orgânicos com o lantânio presente na argila modificada (JOHANNESON; LYONS, 1994; LÜRLING et al., 2014).

Outra informação pertinente, que pode ter afetado o funcionamento da BML, é a quantidade de P no sedimento adotada para o cálculo da dose argila para capeamento. Neste estudo foram consideradas no cálculo as formas ligadas à água intersticial, ferro (BD-P) e a parte orgânica do P ligado à alumínio (NaOH-nrP), geralmente adotadas em outros estudos (REITZEL et al., 2003; VICENTE et al., 2008). Entretanto, a maior quantidade de P presente no sedimento de Boqueirão de Parelhas é NaOH-rP (CAVALCANTE et al., submetido), fósforo inorgânico ligado à alumínio, que não foi considerada para o cálculo da dose de argila. Apesar de um pouco mais refratário, o P inorgânico ligado à alumínio (NaOH-rP) ainda pode sofrer mobilização do sedimento para a coluna d'água devido à pH alcalino associado à elevadas temperaturas, características presentes na água utilizada neste experimento. Dessa forma, para maior efetividade da técnica *Floc & Lock* talvez seja necessário considerar a quantidade de NaOH-rP no cálculo da dosagem de BM.

A argila bentonita natural (BEN) só apresentou uma redução na liberação de P do sedimento combinada aos coagulantes, mesmo assim, foi um valor pouco expressivo. Vários mecanismos estão envolvidos no processo de adsorção pelas argilas bentonitas, envolvendo principalmente reações de troca iônica em sítios de carga permanentes e a formação de complexos com grupos superficiais de hidroxila (BOURAIE, EL; MASOUD, 2017). Esses mecanismos são mais efetivos para a remoção de cátions (cargas positivas), do que de ânions (cargas negativas) em meio aquoso, devido à ausência de locais efetivos para as cargas negativas (BOURAIE, EL; MASOUD, 2017). A bentonita natural, geralmente tem sua capacidade de adsorção limitada porque possui uma rede de cargas negativas na sua estrutura, limitando a retirada de ânions da água (TAHIR et al., 2010). Assim como este trabalho, outros estudos também comprovaram a limitação da bentonita natural utilizada neste estudo em adsorver P (OLIVEIRA, 2017; LUCENA-SILVA et al., 2019).

A ressuspensão levou a liberação de P do sedimento, prejudicando a camada de capeamento e conseqüentemente a inativação de fósforo no sedimento. Os resultados mostraram que houve aumento significativo das concentrações de FRS na água poucos minutos após a simulação da ressuspensão, aumentando com 24 horas e 7 dias após a simulação. Estudos indicam que pode haver desprendimento do fósforo do produto aplicado nos primeiros dias do evento de ressuspensão, havendo necessidade de dias ou até mesmo meses para estabilização do material ressuspendido (KLEEBERG et al., 2007; EGEMOSE et al., 2009, 2010). Talvez seja necessário mais tempo de monitoramento para verificar se o fósforo ressuspendido pode diminuir novamente. Entretanto, em um sistema com biomassa algal elevada, o fósforo é rapidamente incorporado ao fitoplâncton, logo, qualquer incremento de fósforo na água, mesmo que por um curto período, pode contribuir para o aumento da biomassa e para alimentação do processo de eutrofização.

Logo, em lagos onde o sedimento vivencia recorrentes eventos de ressuspensão, a técnica *Floc & Lock* pode não ser tão eficaz devido à liberação do fósforo após o distúrbio, o que já havia sido indicado em outros estudos (EGEMOSE et al., 2010; DOUGLAS et al., 2016; NOYMA et al., 2016). Reservatórios de longa extensão e maior *fetch*, associados a profundidade média baixa e ação de ventos fortes, com é o caso do reservatório em estudo, são mais susceptíveis a ressuspensão do sedimento pelo vento. Além disso, a região é caracterizada pela presença de peixes bentônicos, que ao se alimentar provocam a ressuspensão do sedimento (ARAÚJO et al., 2016), prejudicando também a camada de capeamento. Entretanto, a presença da BML não evita, mas minimiza significativamente a liberação de P do sedimento após ressuspensão.

Conclusões

A aplicação isolada de coagulantes tem ação efetiva na sedimentação de cianobactérias e fósforo total da água de um ambiente eutrofizado. O coagulante orgânico (TAN) apresentou bons resultados, com redução significativa de fósforo e biomassa, porém os valores obtidos não foram tão expressivos quanto os do PAC. Apesar de ter um potencial de toxicidade por ser um composto à base de alumínio, a dose aplicada de PAC foi baixa e não houve alteração significativa do pH, apresentando valores sempre acima de 7. Por isso, a aplicação do PAC não seria um risco pra a biota em uma aplicação em escala real. Já para a inativação do fósforo no sedimento ou mesmo minimização do seu fluxo é necessário um material com alta capacidade de adsorção de fósforo, como a BML. A BEN, material natural e mais barato, não pode ser considerada alternativa à BML, pois não apresentou eficiência na inativação do

fósforo no sedimento. Sendo assim, para um efeito completo no controle da eutrofização, é necessária a aplicação conjunta de coagulante e argila (*Floc & Lock*). Apesar da ressuspensão do sedimento ter afetado significativamente a técnica, a aplicação da BML minimizou o efeito negativo, permitindo uma liberação menor do que em um cenário sem sua aplicação. Por isso, de forma geral, a técnica *Floc & Lock* pode ser considerada uma eficiente na minimização dos sintomas da eutrofização.

Referências

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. , 1999.
- ARAÚJO, F.; BECKER, V.; ATTAYDE, J. L. Shallow lake restoration and water quality management by the combined effects of polyaluminium chloride addition and benthivorous fish removal: a field mesocosm experiment. **Hydrobiologia**, v. 778, n. 1, p. 243–252, 2016.
- ARAÚJO, F.; OOSTERHOUT, F. VAN; BECKER, V.; ATTAYDE, J. L.; LÜRLING, M. Effects of polyaluminum chloride and lanthanum-modified bentonite on the growth rates of three *Raphidiopsis raciborskii* strains. **PLoS ONE**, v. 13, n. 4, p. 1–15, 2018.
- BARBOSA, J. E. DE L.; MEDEIROS, E. S. F.; BRASIL, J.; et al. Aquatic systems in semi-arid Brazil : limnology and management. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 24, n. 1, p. 103–118, 2012.
- BARRADO-MORENO, M. M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; MARTÍN-GALLARDO, J. Removal of Oocystis algae from freshwater by means of tannin-based coagulant. **Journal of Applied Phycology**, v. 28, n. 3, p. 1589–1595, 2016.
- BARRADO-MORENO, MARÍA M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; MARTÍN-GALLARDO, J. Microalgal removal with natural coagulants. **Phycologia**, v. 55, n. 6, p. 688–695, 2016.
- BOURAIIE, M. EL; MASOUD, A. A. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg(OH)₂. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 157–164, 2017.
- COPETTI, D.; FINSTERLE, K.; MARZIALI, L.; et al. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review. **Water Research**, v. 97, p. 162–174, 2016.
- DITHMER, L.; NIELSEN, U. G.; LUNDBERG, D.; REITZEL, K. Influence of dissolved organic carbon on the efficiency of P sequestration by a lanthanum modified clay. **Water Research**, v. 97, p. 39–46, 2016.
- DOUGLAS, G. B.; HAMILTON, D. P.; ROBB, M. S.; et al. Guiding principles for the development and application of solid-phase phosphorus adsorbents for freshwater ecosystems. **Aquatic Ecology**, v. 50, n. 3, p. 385–405, 2016.
- EGEMOSE, S.; REITZEL, K.; ANDERSEN, F.; FLINDT, M. R. Chemical lake restoration products: Sediment stability and phosphorus dynamics. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 985–991, 2010.
- EGEMOSE, S.; WAUER, G.; KLEEBERG, A. Resuspension behaviour of aluminium treated lake sediments: Effects of ageing and pH. **Hydrobiologia**, v. 636, n. 1, p. 203–207, 2009.
- FAN, C.; ZHANG, L.; QU, W. Lake sediment resuspension and caused phosphate release - A simulation study. **Journal of Environmental Sciences**, p. 406–410, 2001.
- FLATEN, T. P. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. **Brain Research Bulletin**, v. 55, n. 2, p. 187–196, 2001.

- GENSEMER, R. W.; PLAYLE, R. C. Critical Reviews in Environmental Science and Technology The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 294, n. 294, p. 37–41, 1999.
- GUTIÉRREZ, R.; PASSOS, F.; FERRER, I.; UGGETTI, E.; GARCÍA, J. Harvesting microalgae from wastewater treatment systems with natural flocculants: Effect on biomass settling and biogas production. **Algal Research**, v. 9, p. 204–211, 2015.
- HE, J.; SU, D.; LV, S.; et al. Effects of Sediment Chemical Properties on Phosphorus Release Rates in the Sediment-Water Interface of the Steppe Wetlands. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p. 15, 2017.
- HERRMANN, J. Aluminum harmful to benthic invertebrates in acidified waters, but at what threshold(s)? **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 130, p. 837–842, 2001.
- HOU, J.; YANG, Z.; WANG, P.; et al. Changes in Microcystis aeruginosa cell integrity and variation in microcystin-LR and proteins during Tanfloc flocculation and floc storage. **Science of the Total Environment**, v. 626, p. 264–273, 2018.
- JESPERSEN, A. M.; CHRISTOFFERSEN, K. Measurements of chlorophyll-a from phytoplankton using ethanol as extraction solvent. **Arch. Hydrobiol.**, v. 109, p. 445–454, 1988.
- JIANG, J. Q.; GRAHAM, N. J. D. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. **Water SA**, v. 24, n. 3, p. 237–244, 1998.
- JIAO, Y.; XU, L.; LI, Q.; GU, S. Thin-layer fine-sand capping of polluted sediments decreases nutrients in overlying water of Wuhan Donghu Lake in China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 7, p. 7156–7165, 2020.
- JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. **Limnology and Oceanography**, v. 39, n. 5, p. 1141–1154, 1994.
- KLEEBERG, A.; HUPFER, M.; GUST, G. Phosphorus entrainment due to resuspension in a lowland river, Spree, NE Germany - A laboratory microcosm study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 183, n. 1–4, p. 129–142, 2007.
- LE, M.; GASCUEL-ODOUX, C.; MÉNESGUEN, A.; et al. Eutrophication: A new wine in an old bottle? **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 1–11, 2019.
- LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J.-P. Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 1, p. 18–26, 2003.
- LUCENA-SILVA, D. DE; MOLOZZI, J.; SEVERIANO, J. DOS S.; BECKER, V.; BARBOSA, J. E. DE L. Removal efficiency of phosphorus, cyanobacteria and cyanotoxins by the “floc & sink” mitigation technique in semi-arid eutrophic waters. **Water Research**, v. 159, p. 262–273, 2019.
- LUCENA-SILVA, D. DE; MOLOZZI, J.; SEVERIANO, S.; BECKER, V.; BARBOSA, J. E. DE L. Removal efficiency of phosphorus, cyanobacteria and cyanotoxins by the “floc & sink” mitigation technique in semi-arid eutrophic waters. **Water Research**, v. 159, p. 262–273, 2019.
- LÜRLING, M.; MACKAY, E.; REITZEL, K.; SPEARS, B. M. Editorial – A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. **Water Research**, v. 97, p. 1–10, 2016.
- LÜRLING, M.; OOSTERHOUT, F. VAN. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. **Water Research**, , n. September 2015, 2013.
- LÜRLING, M.; WAAJEN, G.; OOSTERHOUT, F. VAN. Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication. **Water**

- Research**, v. 54, p. 78–88, 2014.
- LÜRLING, M.; WAAJEN, G.; SENERPONT DOMIS, L. N. DE. Evaluation of several end-of-pipe measures proposed to control cyanobacteria. **Aquatic Ecology**, v. 50, n. 3, p. 499–519, 2016.
- LÜRLING, M.; KANG, L; MUCCI, M; OOSTERHOUT, F; NOYMA, N; MIRANDA, M; HUSZAR, V; WAAJEN, G; MARINHO, M. Coagulation and precipitation of cyanobacterial blooms. **Ecological Engineering**, v.158, p. 12, 2020.
- MACKAY, E. B.; MABERLY, S. C.; PAN, G.; et al. Geoengineering in lakes : welcome attraction or fatal distraction ? **Inland Waters**, v. 4, p. 349–356, 2014.
- MAGALHÃES, L. DE; NOYMA, N. P.; FURTADO, L. L.; et al. Efficacy of Coagulants and Ballast Compounds in Removal of Cyanobacteria (*Microcystis*) from Water of the Tropical Lagoon Jacarepaguá (Rio de Janeiro , Brazil). **Estuaries and Coasts**, 2016.
- MAGALHÃES, L. DE; NOYMA, N. P.; FURTADO, L. L.; et al. Managing Eutrophication in a Tropical Brackish Water Lagoon: Testing Lanthanum-Modified Clay and Coagulant for Internal Load Reduction and Cyanobacteria Bloom Removal. **Estuaries and Coasts**, v. 42, n. 2, p. 390–402, 2019.
- MEREL, S.; WALKER, D.; CHICANA, R.; et al. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303–327, 2013.
- MIRANDA, M.; NOYMA, N.; PACHECO, F. S.; et al. The efficiency of combined coagulant and ballast to remove harmful cyanobacterial blooms in a tropical shallow system. **Harmful Algae**, v. 65, p. 27–39, 2017.
- MOSS, B. Allied attack: climate change and eutrophication. **Inland Waters**, v. 1, n. 2, p. 101–105, 2014.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31–36, 1962.
- NASCIMENTO, W. S.; BARROS, N. H. C.; ARAÚJO, A. S.; et al. Composição da Ictiofauna das Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Norte, Brasil. **Biota Amazônia**, v. 4, n. 1, p. 126–131, 2014.
- NOYMA, N. P.; MAGALHÃES, L. DE; FURTADO, L. L.; et al. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. **Water Research**, v. 97, p. 26–38, 2016.
- NOYMA, N. P.; MAGALHÃES, L. DE; MIRANDA, M.; et al. Coagulant plus ballast technique provides a rapid mitigation of cyanobacterial nuisance. **PLoS ONE**, v. 12, n. 6, p. 1–16, 2017.
- OLIVEIRA, J. N. P. DE. **Aplicação da geoengenharia como ferramenta para controle de florações de algas e da fertilização interna de fósforo em um ecossistema aquático eutrofizado**. 2017. 142 f. Universidade Federal de Minas Gerais. 2017.
- OOSTERHOUT, F. VAN; LÜRLING, M. The effect of phosphorus binding clay (Phoslock®) in mitigating cyanobacterial nuisance: A laboratory study on the effects on water quality variables and plankton. **Hydrobiologia**, v. 710, n. 1, p. 265–277, 2013.
- PADISÁK, J. *Raphidiopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju, an expanding, highly adaptive cyanobacterium: worldwide distribution and review of its ecology. **Archiv Für Hydrobiologie Supplementband Monographische Beiträge**, v. 107, n. 4, p. 563–593, 1997.
- PAN, G.; CHEN, J.; ANDERSON, D. M. Modified local sands for the mitigation of harmful algal blooms. **Harmful Algae**, v. 10, n. 4, p. 381–387, 2011.
- REITZEL, K.; HANSEN, J.; JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. Ø.; HANSEN, K. S. Testing aluminum addition as a tool for lake restoration in shallow , eutrophic Lake Sønderby ,

- Denmark. **Hydrobiologia**, v. 506–509, p. 781–787, 2003.
- SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Acacia mearnsii de Wild Tannin-Based Flocculant in Surface Water Treatment. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 29, p. 119–135, 2009.
- SANTOS, F. S. DOS; NASCIMENTO, K. K. F. DO; JALE, J. DA S.; FERREIRA, T. A. E. Evaluation of the feasibility of the wind farm installation in the municipality of Parelhas-RN. International Congress of Agricultural Sciences. **Anais...** . p.11, 2018.
- SCHINDLER, D. W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 279, n. 1746, p. 4322–4333, 2012.
- SCHINDLER, D. W.; CARPENTER, S. R.; CHAPRA, S. C.; HECKY, R. E.; ORIHIEL, D. M. Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 17, p. 8923–8929, 2016.
- SILVA, P. C. G. DA; MOURA, M. S. B. DE; KIILL, L. H. P. .; et al. Caracterização do Semiárido brasileiro: fatores naturais e humanos. In: I. B. . Sa; P. C. G. da. Silva (Eds.); **Semiárido brasileiro: pesquisa, desenvolvimento e inovação**. p.18–48, 2010.
- SPEARS, B. M.; MABERLY, S. C.; PAN, G.; et al. Geo-Engineering in Lakes: A Crisis of Confidence? **Environmental Science & Technology**, p. 9977–9979, 2014.
- TAHIR, H.; HAMMED, U.; SULTAN, M.; JAHANZEB, Q. Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 48, p. 8206–8214, 2010.
- THORNTON, J. A.; RAST, W. A test of hypotheses relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes. **Comparative Reservoir Limnology and Water Quality Management**, p. 1–24, 1993.
- UTERMÖHL, H. **Zur Vervollkommnung Der Quantitativen Phytoplankton-Methodik**. E. Schweiz ed. 1958.
- VALDERRAMA, J. C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. **Marine Chemistry**, v. 10, p. 109–122, 1981.
- VICENTE, INMACULADA DE; HUANG, P.; ANDERSEN, F. Ø.; JENSEN, H. S. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminum hydroxide: Consequences for lake restoration. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 17, p. 6650–6655, 2008.
- WAAJEN, G.; OOSTERHOUT, F. VAN; DOUGLAS, G.; LÜRLING, M. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant e Lanthanum modified bentonite treatment. **Water Research**, v. 97, p. 83–95, 2015.
- WALSBY, A. E. Gas Vesicles. **MICROBIOLOGICAL REVIEWS**, v. 58, n. 1, p. 94–144, 1994.
- YIN, H.; DOUGLAS, G. B.; CAI, Y.; LIU, C.; COPETTI, D. Remediation of internal phosphorus loads with modified clays, influence of fluvial suspended particulate matter and response of the benthic macroinvertebrate community. **Science of the Total Environment**, v. 610–611, p. 101–110, 2018.
- YIN, H.; KONG, M.; HAN, M.; FAN, C. Influence of sediment resuspension on the efficacy of geoengineering materials in the control of internal phosphorus loading from shallow eutrophic lakes. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 568–579, 2016.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O semiárido brasileiro possui várias características peculiares, a começar pela elevada temperatura e baixa precipitação, o que torna a região suscetível à escassez hídrica, por isso é tão importante manter a qualidade da água que existe. No entanto, não é o que se vislumbra nos últimos anos, visto que os mananciais superficiais da região são caracterizados por recorrentes florações de cianobactérias, induzidas tanto pelo aporte de nutriente externo, quanto pela sua concentração devido ao elevado tempo de residência da água nos reservatórios. Entretanto, ao longo de anos de aporte externo, o sedimento desses reservatórios também pode se tornar uma importante fonte de nutriente, principalmente fósforo, para a água, intensificando ainda mais a problemática. Por isso, visando à mitigação da eutrofização deve-se levar em consideração a minimização de fontes externas de fósforo, como também minimização do fósforo e da biomassa já existente na água e ainda da liberação de fósforo do sedimento. Os resultados apresentados nesta tese indicam que em bacias com baixa ocupação urbana, como a maioria das encontradas na região semiárida brasileira, a fertilização interna pode ter um papel mais importante no processo de eutrofização, devendo ter atenção em projetos de mitigação.

No capítulo 1 da tese, foi estudado o uso e cobertura de duas sub-bacias, atrelando esses resultados a alguns parâmetros físico-químicos e clorofila da água dos reservatórios de cada sub-bacia. Foram encontradas como características das sub-bacias estudadas, um baixo percentual de área urbana e elevado um percentual de vegetação esparsa, típico da vegetação de caatinga; dados comuns à maioria das bacias da região semiárida. Logo, esperava-se que a sub-bacia com maior percentual de solo exposto fosse mais suscetível ao aporte externo de nutrientes, apresentando maiores teores de fósforo e biomassa, o que não foi encontrado. Apesar de não conclusivos quanto à relação uso do solo *x* qualidade da água, os resultados do capítulo 1 despertaram curiosidade na investigação da fertilização interna dos sistemas, principalmente Boqueirão de Parelhas, que apresentou sub-bacia com alto percentual de vegetação densa, porém valores elevados de biomassa e fósforo.

O reservatório Boqueirão de Parelhas, assim como vários outros reservatórios da região semiárida, vem passando por uma intensificação da eutrofização nos últimos anos, em grande parte devido à influência de períodos de escassez de chuvas, tendo assim seu volume drasticamente diminuído. Atrelado a isso, os resultados encontrados no capítulo 2 permitem concluir que o sedimento se mostrou como potencial fonte de fósforo para a água,

contribuindo para alimentar o sistema eutrófico, piorando ainda mais o cenário. Isso porque, a elevada quantidade de fósforo ligado a alumínio no sedimento, associada a elevados pH e temperatura característicos do ambiente, propiciam a fertilização interna. Dessa forma, é importante investigar medidas que minimizem esse efeito e tornem a água do ambiente melhor para os diversos usos que ela deve atender.

Nesse contexto, o capítulo 3 desta tese permite concluir que a combinação de coagulante com a argila bentonita modificada com lantânio é uma boa medida de mitigação da eutrofização em sistemas similares ao estudado. O efeito dos coagulantes isoladamente foi eficiente em redução de biomassa e fósforo total da coluna d'água, enquanto que apenas a aplicação da argila modificada com lantânio conseguiu minimizar a liberação de fósforo do sedimento. Dessa forma, para um resultado completo, é necessária a combinação de ambos os produtos. Tanto o coagulante orgânico quanto o inorgânico estudados apresentaram bons resultados, apesar do inorgânico, o policloreto de alumínio, ter sido a melhor alternativa. Como sua dosagem foi baixa e não houve redução de pH da água, sua utilização pode ser considerada segura.

Também foi possível verificar no capítulo 3 que o efeito da bentonita modificada com lantânio poderia ter sido ainda melhor. Vários fatores podem ter afetado seu funcionamento, mas a quantificação de fósforo a ser inativado no sedimento provavelmente teve um grande peso. Isso porque, para o cálculo dosagem de argila no capeamento foi levada em consideração somente a fração de fósforo considerada móvel. Entretanto, a maior fração encontrada nos sedimentos – e que se mostrou como propícia à liberação – não entrou nesse cálculo. Além disso, a ressuspensão apresentou efeito negativo na eficiência da inativação do fósforo do sedimento, o que também pode ter relação com a forma predominante e as condições da água (pH e temperatura elevados), e ainda evidencia uma possível interferência na técnica numa aplicação em escala real.

Por fim, para uma avaliação em maior escala recomenda-se que sejam realizados testes diretamente no reservatório para subsidiar uma possível aplicação em escala real. Além disso, devido aos altos custos da argila modificada, ainda é interessante que sejam estudados outros produtos naturais da região para não somente baratear a restauração, mas também trazer facilidades logísticas.

ANEXO 1

Artigo publicado na *Journal of Hyperspectral Remote Sensing*

Influence of the use and the land cover of the catchment in the water quality of the semiarid tropical reservoirs

Hérika Cavalcante^{*}, Patrícia Silva Cruz^{*}, Leandro Gomes Viana^{**}, Daniely de Lucena Silva^{***}, José Etham de Lucena Barbosa^{****}

^{*}Doctor Student in in Post-Graduate Program in Environmental Engineering, State University of Paraíba – UEPB, E-mail: herikacavalcante@yahoo.com; patriciacruz_biologa@hotmail.com. ^{**}Master in Environmental Science and Technology, State University of Paraíba – UEPB, e-mail: leandrogomesbiologo@gmail.com; ^{***}Master Student in Post-Graduate Program in Environmental Science and Technology, State University of Paraíba - UEPB; ^{****}Associate Professor in Department of Biology in State University of Paraíba – UEPB, E-mail: ethambarbosa@hotmail.com.

Received 13 June 2017; accepted 30 October 2017

Abstract

The aim of this study was to evaluate some parameters of water quality of semiarid reservoirs under different uses and occupation of the catchment's soil. For this, the reservoirs Acauã and Boqueirão, belonging to the Paraíba do Norte river watershed and Middle and Upper course sub catchments, respectively, were studied. For this, water samples were collected in August, September and October 2016. From these samples, total and dissolved phosphorus, nitrate, nitrite, ammonia, chlorophyll, dissolved and suspended solids were analyzed. In addition, images of the Landsat 8 satellite were acquired for the calculation of the Normalized Difference Vegetation Index (NDVI), and for the supervised classification of the use and occupation of the sub catchments. Thus, it was observed that, in general, the Acauã reservoir presented values of phosphorus and nitrogen and solids larger than the Boqueirão reservoir, due to the greater urban area, even though it had a smaller total area of the basin. Both reservoirs presented low vegetation rates and high areas of sparse vegetation and exposed soil, increasing the propensity to soil erosion and the transport of nutrients from the basin to the reservoirs, making water quality worse or impossible.

Keywords: Anthropogenic activities, Eutrophication, Vegetation Index.

1. Introduction

Anthropic action can cause great changes in the natural environment, depending on the activity carried out in the locality. It is common to correlate degree of industrialization of a place with the amount of pollutant loads in aquatic environments, mainly lotic, like lakes and weirs. However, the simple presence of urbanization and agricultural activities can greatly affect the water

quality of water bodies, behaving as major pollution generators (Schneider et al., 2011).

Urban sprawl can have major consequences on the environment without an environmental vision, such as the deterioration of the quality and quantity of water sources, generating a qualitative scarcity (Prat and Munné, 2000). Among the damages in the water quality, is it possible to highlight your high enrichment by nutrients, mainly phosphorus (P) and nitrogen (N), process entitled eutrophication.

The eutrophication is a natural process that can occur in water bodies after centuries or decades of natural nutrient supply. However, when associated with anthropic activities, the phenomenon becomes more accelerated, occurring in a shorter period of time such as decades or years, and may be called artificial or cultural eutrophication, which is one of the most common water quality problems of the present time (Smith and Schindler, 2009). Increased nutrient availability leads to phytoplankton community growth and the incidence of potentially toxic cyanobacteria, causing processes of organic matter decomposition and significant depletion of dissolved oxygen, which can lead to the loss of aerobic aquatic communities and generate losses in the scenic quality of the environment (Carpenter et al., 1998).

The difficulty of identifying diffuse sources makes it important to monitor the landscape, since the classification of the use and occupation of the soil of a river basin is an efficient tool in the verification of diffuse sources of pollution to the aquatic body. The evaluation of the information obtained through remote sensing has generated satisfactory results, both for the accuracy of the results, for the agility in obtaining the data and the lower cost compared to traditional methods (Sá et al., 2008).

Modifications in use and occupation, as the land cover of watersheds can contribute for rate variation of surface runoff, sediment transport and nutrient flow (Ismail and Najib, 2011), significantly altering the biological, physical and chemical processes of water bodies (Merten and Minella, 2002).

In this way, it is essential to investigate the activities developed in river basins, mainly from sources of human supply, so that it is possible to guarantee the environmental quality of soil and water (Li et al., 2015). Linked to this, semiarid regions may be quite susceptible to diffuse pollution of springs due to the peculiar characteristics of the region, such as shallow soils with little vegetation cover (Oyama and Nobre, 2004), rainfall that can occur intensively in a few

days of the year, and may promote greater erosion and increase of the soil nutrient potential of the soil from the basin to the water (Haregeweyn et al., 2008).

The aim of this study was to evaluate some water quality parameters of reservoirs in the Brazilian semiarid region under different uses and occupation of the soil of the watersheds.

2. Materials and methods

2.1. Study Area

The study was conducted in two reservoirs of the tropical semiarid region: Argemiro Figueiredo reservoir, better known as Acauã; and Epitácio Pessoa reservoir, better known as Boqueirão. Both reservoirs belong to the Paraíba river basin (Figure 1).

The Paraíba river catchment is located in the Paraíba state and has an area of approximately 20070 km², covering about 35% of the Paraíba territory. The catchment covers 86 counties; therefore, it is the second largest basin in the state, behind only the Piranhas river catchment (AESAs, 2017). The area surrounding the basin has a diversity of climates and physical characteristics, as well as a great geographic extension, divided into four regions: upper course, Middle course and lower course of the Paraíba River in addition to the Taperoá Sub catchment. The Acauã reservoir is embedded in the Middle Sub catchment course, while Boqueirão is located in the Upper Sub catchment course (Figure 1).

Both reservoirs have as their uses the human supply (priority use), being responsible for supplying more than 20 municipalities in the Cariri region of Paraíba, animal watering and irrigation (AESAs, 2017).

The catchment comprise several types of soils, however, the greatest predominance is Neossolo Litólico and Luvisolo Crômico, both young, underdeveloped and shallow soils, typical of the Brazilian semiarid region (EMBRAPA, 2017).

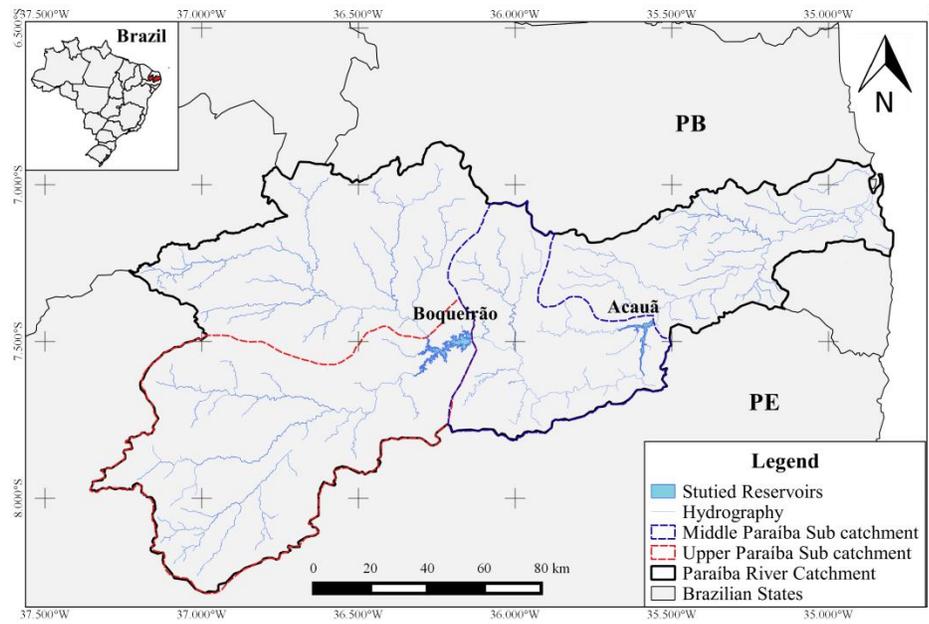


Figure 1- Location of the catchments of the Acauã and Boqueirão Reservoirs. Geographical coordinate system and reference system SIRGAS 2000.

From 2012 until the end of the work (September 2017), the region of the basin of the reservoirs is in a prolonged drought period, which caused a great decrease in the levels of the reservoirs. The Acauã reservoir has a maximum capacity of 253,000,000 m³, in August 2016 (water collection period of this study) it had only wax of 11% of the total volume stored (AESAs, 2017). The Boqueirão reservoir has a maximum storage capacity of 418,088,514 m³, being in August 2016 with approximately 8% of its total volume (AESAs, 2017).

2.2. Vegetation Index and Classification of land use and cover

Orbital images captured by the Operational Land Imager (OLI), installed on the Landsat-8 satellite and made available by the United States Geological Survey (USGS, 2017) were used to perform this work. Three images were used, two captured on November 14, 2015 and the third on November 7, 2015. The criterion for choosing such images took into account proximity to the date of water collection and a cloud percentage of less than 20 %. Bands 4, 3 and 2 were considered

to compose the visualization in natural color and to obtain vegetation indices bands 4 and 5.

The supervised classification of the use and occupation of the soil of the catchment of the reservoirs (Figure 1) was done through the Semi-automatic Classification Plugin (SPC) of the free access software QGIS. The classes were divided into: 1 - Water; 2 - Vegetation of the Flood area, which corresponds to the vegetation that grew in the channel of the rivers or the banks of the reservoirs, since the period of drought reduced considerably the water levels; 3 - Sparse vegetation, which includes some plantations, pasture areas and even the natural vegetation characteristic of the semiarid region in dry periods; 4 - Dense vegetation, which corresponds to the natural vegetation of the region that are in good state of preservation; 5 - Exposed soil e; 6 - Urban, which corresponds to the clusters that the satellite can identify, since there are also other small settlements or dwellings that are imperceptible to the satellite. Note that in the classes there is no agriculture and livestock directly, however these are implicit mainly in class 3 (sparse vegetation).

In order to aid in the classification, we performed the QGIS processing of the index that

represents the soil cover, the Normalized Difference Vegetation Index (NDVI) calculated by equation 1. The NDVI was initially proposed by Rouse et al. (1973) and is used mainly in environmental research, since it allows to make analyzes on the vegetation cover of a certain region in different scales. It is obtained by the ratio between the difference of the near infrared reflectance (NIR) and the red reflectance (R), divided, respectively, by the sum of the same. In the case of the Landsat-8 satellite, the NIR and R bands are, respectively, 5 and 4. The index can vary from -1 to +1, with higher values with higher vegetation intensity.

$$(1) \quad \text{NDVI} = \frac{(\text{NIR} - \text{R})}{(\text{NIR} + \text{R})}$$

2.3. Sampling and analysis of water

Surface water samples were collected for analysis of nutrients by means of a van dorn bottle at a point near the uptake in both reservoirs. The samples were conditioned in polyethylene bottles and filtered in a GF/C glass vibration filter for the determination of dissolved nutrients. The collections were carried out in three months: August, September and October of the year 2016.

The concentrations of ammonia (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), nitrite (NO₂⁻), total phosphorus (PT), soluble reactive phosphorus (FRS), chlorophyll a (Chl-a), total dissolved solids (SST) were determined according to standardized methodologies described in Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water (APHA, 2012).

3. Results and discussion

NDVI is known to be an indicator of photosynthetic activity, with good efficiency for analysis in drier climates (Liesenberg et al., 2007). In general, low vegetation rates were observed in

both the Acauã catchment (Figure 2) and the Boqueirão catchment (Figure 3). A minimum value of 0.09 and a maximum value of 0.27 was detected. Espig et al. (2008) studied the seasonal variations in the caatinga vegetation in six areas of the northeastern semiarid region using MODIS data, estimating NDVI minimum values in area 1, 0.22; area 2 0.10; area 3 0.22; area 4 0.09; area 5.11 and area 0.21; already the maxima were estimated in area 1 0.87; area 2 0.78; area 3 0.63; area 4 0.96; area 5 0.76 and area 6 0.66. The values found in this study show similarity with the values of Espig et al. (2008) only for the minimum values; however the maximum values found are much lower. This may mean that the minimum amount of vegetation is within the standards of the region, however due to the long period of drought in the region studied there was considerable decrease of dense vegetation, so low maximum values.

The low intensity of vegetation in the watershed is a cause for concern, and even more so when this fact is also observed in the vicinity of the reservoirs, i.e. in the riparian zone (Figures 2 and 3 b), where soil nutrient leaching and their own loss to the water body has even more influence. Therefore, the preservation of the riparian strip is of extreme importance because it avoids the erosion of adjacent soils, preventing or attenuating sedimentation and sedimentation of the bed (Coelho et al., 2011). In the Boqueirão reservoir there is a greater predominance of pixels in the class 0.26 around the water mirror, which could indicate the presence of the riparian forest. However, in visits to the site it is possible to perceive that the region is part of the flood area of the reservoir, which is very low in volume. Therefore, the moisture and nutrient content of the flood region is conducive to the development of plants, therefore, local people grow plants for feeding in this flood region that is on the banks of the reservoir, which explains the high vegetation index obtained.

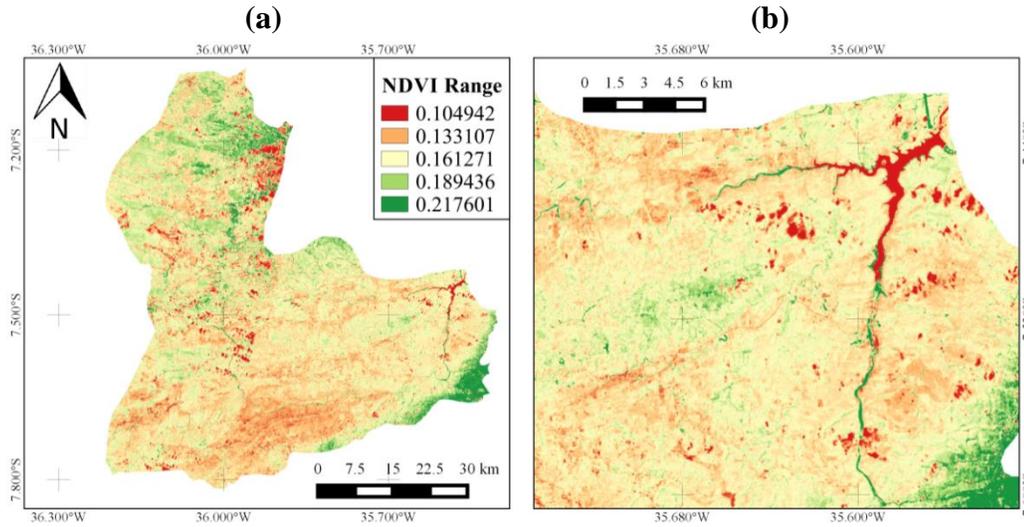


Figure 2 - NDVI for the Paraíba Middle Sub catchment, where the Acauã Reservoir is located: (a) Sub Catchment overview and (b) Approach to the Acauã Reservoir. NDVI obtained from two images of Landsat 8 of days November 07 and 14, 2015, in the coordinate system UTM, zones 24 S and 25 S, SIRGAS 2000 reference system.

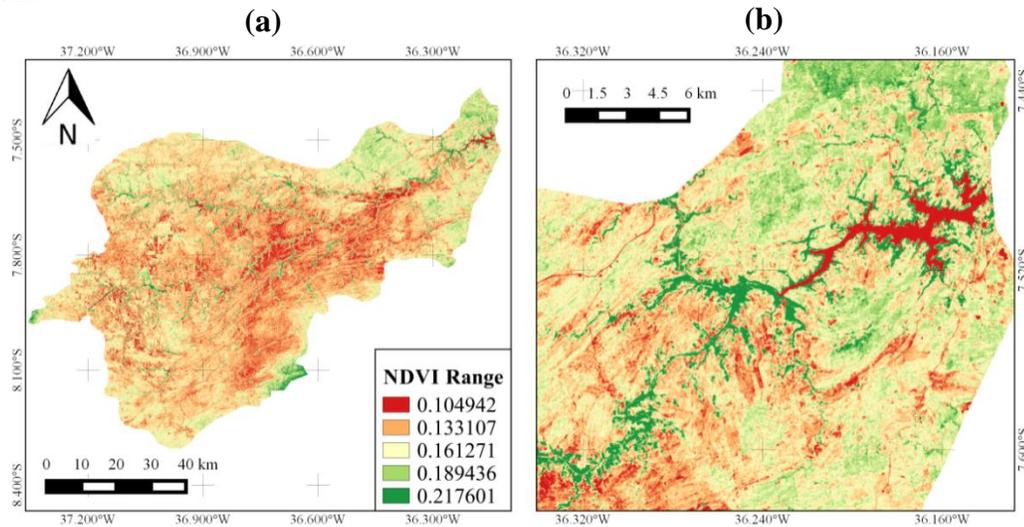


Figure 3 - NDVI for the Paraíba Upper Sub catchment, where the Boqueirão Reservoir is located: (a) Sub catchment overview and (b) Approach to the Acauã Reservoir. NDVI obtained from image of Landsat 8 of day November 14, 2015, in the coordinate system UTM, zone 25 S, SIRGAS 2000 reference system.

The supervised classifications of the satellite images allowed the identification of 6 classes of land use and cover/occupation: water, flood vegetation, sparse vegetation, dense vegetation, exposed and urban soil. Agriculture and livestock were not identified directly, however, are encompassed in the sparse vegetation portion. While dense vegetation encompasses native forest.

Figure 4 (a) shows the classification performed in the middle Paraíba sub catchment, where the Acauã reservoir is inserted. And Table 1

shows the areas of each class, as well as the percentage in relation to the total area of the basin, which was calculated in approximately 3,000.00 km². According to the classification, the largest percentage of occupied area in the basin was sparse vegetation (38%), followed by exposed soil (36%) and dense vegetation (21%).

Similar to the average Middle sub catchment, Figure 4 (b) and Table 1 show the data for the upper sub catchment. The classification as well as the areas of each class of land use are

shown, as well as the percentage in relation to the total area of the catchment, which was calculated in approximately 5,600.00 km². According to the classification, the predominance of the classes was similar to the Middle sub catchment, being the largest percentage of area occupied in the basin of sparse vegetation (43.85%), followed by exposed soil (38.26%) and dense vegetation (16.68%). However, as the area of the Boqueirão catchment is larger, the delimitation of the predominant classes was greater, except for the urban class, which in Acauã presented a larger area, due to the higher urbanization index of the middle sub catchment in relation to the upper sub catchment.

Table 1 - Areas and percentages of each class of the catchment studied.

CLASSE	Middle Sub catchment (ACAUÃ)		Upper Sub catchment (BOQUEIRÃO)	
	km ²	%	km ²	%
Water	3,54	0,12	2,19	0,04
Flood	15,94	0,53	15,59	0,28
Vegetation				
Dense vegetation	657,31	21,85	944,56	16,68
Sparse vegetation	1164,86	38,72	2482,85	43,85
Exposed soil	1106,01	36,77	2166,28	38,26
Urban	60,54	2,01	50,32	0,89
TOTAL	3008,2	100,00	5662	100,00

As previously mentioned, sparse vegetation includes places where there is little native vegetation, which has lost due to dry season, livestock or pasture areas or some types of plantations. The agriculture class was not taken into account, because the reflectance presented different patterns, probably according to each culture, sometimes confused with dense or sparse vegetation. However, observing images of the site through Google Earth, which has a better spatial resolution, it was possible to verify that the class sparse vegetation was predominantly pasture.

Livestock farming in the semi-arid region is generally practiced extensively in the open field,

so that the herds have access to land that has sparse natural vegetation, which enables both locomotion and feeding. In addition, it is common practice to burn in areas of arboreal or shrubby caatinga by the breeders, in order to facilitate the budding of the pasture soon after the rainy season (Medeiros, 2016).

The intense trampling of the animals as well as their food degrades the native forest, which can lead to their disappearance, leaving the soil completely exposed. Therefore, we can still consider that livestock farming is also included in the exposed soil class. Lack of management in semi-arid environments, coupled with large anthropogenic impacts and the fragility of the region contribute to soil degradation (Pereira and Dantas Neto, 2014). However, the fact that soil is an open system causes the consequences of use and occupation not to be restricted to the soil, but also to an intense effect on water.

The class Vegetation flood area, although little expressive in terms of amount of area, can be a worrisome area, as they correspond to the region of the basin of the reservoir that is exposed in the dry period. The problem in these areas is that they are often harvested for planting, especially crops that are used for animal feed. This is done because the area remains damp during the dry season, reducing the need for irrigation, and the nutrients that may exist in the exposed sediment are still used. Even without the use of fertilizers in this region, it is not advisable to plant in the floodplain areas, nor in the Permanent Protection Area (PPA) of the reservoirs, which corresponds to 100 m distance from the shore when the water table is in its maximum quota. When fertilizers are added to this planting the situation is even more serious, setting itself up as a certain source of nutrients for water.

Figure 5 shows some water quality parameters of the Acauã and Boqueirão reservoirs that were analyzed during a study period just prior to the dates of the satellite images used for the classification of the use and occupation. Among the analyzed parameters are mainly phosphorus (total and dissolved) and nitrogen (in ammonia, nitrate and nitrite), which may be present in large

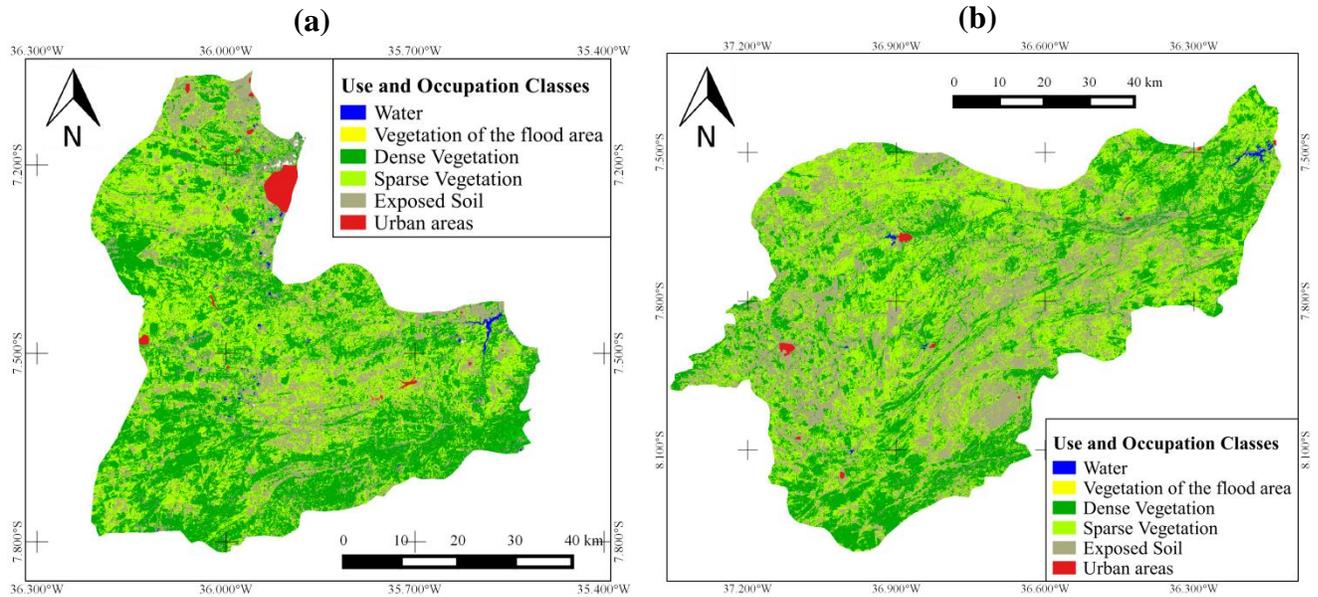


Figure 4 - Classification of land use and occupation of the (a) Middle Sub catchment, belonging to the Acauã reservoir and (b) Upper Sub catchment, belonging to the Boqueirão reservoir. Classification obtained from three images of Landsat 8 of days November 07 and 14, 2015, in the coordinate system UTM, zones 24 S and 25 S, SIRGAS 2000 reference system.

quantities in the soil, due to the activities developed in it (such as agriculture and livestock), being able to be carried to the water bodies, or by leaching to soil losses by erosion.

Once in the water bodies, the excess nutrients can trigger a process called eutrophication. This process can lead to excessive growth of algal blooms and aquatic plants (Huang et al., 2017), reduces biodiversity, can lead to fish mortality due to the occurrence of anoxic conditions. Another major problem related to eutrophication is the proliferation of cyanobacteria that pose risks to public health (Vidal and Capelo Neto, 2014). In general, the enrichment of water bodies by nutrients seriously damages water quality.

Since when eutrophication was first noticed in 1931 by Naumann, it was attributed to nitrogen (N) and phosphorus (P) (Moss et al., 2013), both considered as limiting nutrients for phytoplanktonic growth (Schindler et al., 1973). Nesse estudo, as quantidades de nitrogênio foram apresentadas nas formas nitrato, nitrito e amônia, Figura 5 (a). The nitrate values were around $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Acauã and $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Boqueirão, while the nitrite values were below $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ in

both reservoirs, however, ammonia presented mean values of $23 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Acauã and, $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Boqueirão. Bacteria are responsible for the transformation of ammonia into nitrite and then into nitrate (Barbieri et al., 2014). The greater presence of ammonia in Acauã may suggest that there is greater input of organic material from the river basin. The nitrate values were around $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Acauã and $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Boqueirão, while the nitrite values were below $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ in both reservoirs, however, ammonia presented mean values of $23 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Acauã and $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Boqueirão. Bacteria are responsible for the transformation of ammonia into nitrite and then into nitrate.

Phosphorus, Figure 5 (b), may also act as a limiting factor on primary production in aquatic ecosystems and may lead to eutrophication (Lamparelli, 2004). A maximum amount of $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ of total phosphorus in the aquatic environments of the semiarid so as not to be considered eutrophic (Thornton and Rast, 1993). During the collection period, the Acauã reservoir had mean values of total phosphorus (PT) around $150 \mu\text{g.L}^{-1}$, while the Boqueirão reservoir

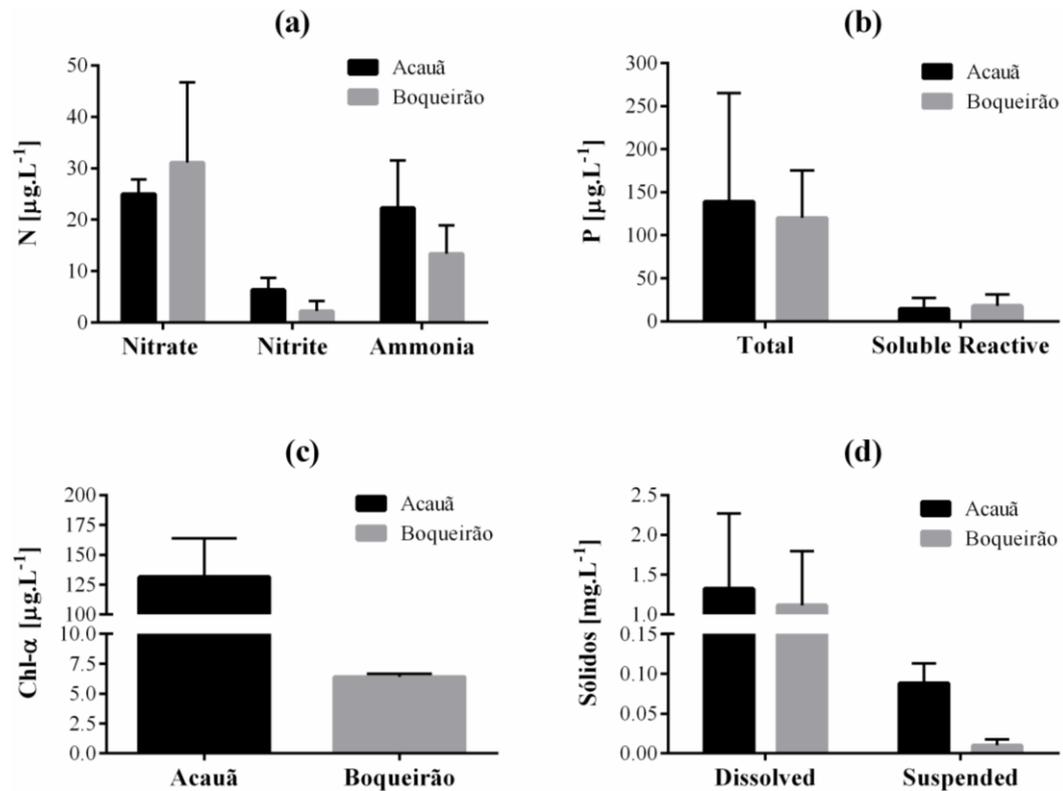


Figure 5 - Water quality parameters of the Acauã and Boqueirão reservoirs.

presented values around 125 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Thus, both reservoirs can be considered eutrophic. However, the values of soluble reactive phosphorus are low for both reservoirs and did not present significant differences. Probably, this low amount of soluble reactive phosphorus is due to the rapid capture by phytoplankton or aquatic plants. The presence of submerged macrophytes was evidenced in several periods in the Boqueirão reservoir and also of cyanobacteria in both reservoirs, especially the reservoir that does not present macrophytes, the Acauã reservoir (Cruz et al., 2016; Monteiro, 2016). Biomasses of cyanobacteria and macrophytes tend to rapidly capture the soluble reactive phosphorus present in the water in the reservoir, so that the amounts detected in the analyzes are generally low.

The chlorophyll, Figure 5 (c), was significantly higher in the Acauã reservoir, reaching mean values of 130 $\mu\text{g.L}^{-1}$ while Boqueirão presented values below 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. This fact is related to phytoplanktonic

and macrophyte quantities, as mentioned previously. Phytoplankton biomass decreases with increasing levels of submerged macrophytes (Sánchez et al., 2014). In a study of the Acauã and Boqueirão reservoirs, it was observed that increased coverage of aquatic plants reduced phytoplankton biomass through competition for nutrients (Monteiro, 2016). However, the contribution of nutrients can promote the development of both cyanobacterial or phytoplankton blooms in general and of macrophytes, not ruling out the influence of nutrient inputs from the high basin course in the Boqueirão reservoir only due to the lower content of chlorophyll and consequently phytoplanktonic.

The amount of solids, Figure 5 (d), was higher in the Acauã reservoir, with significant differences for the suspended solids. The concentration of suspended solids directly influences the turbidity, since it hinders the penetration of light into the water (Chagas, 2015). The main

sources of turbidity are clays, sand, organic matter, mineral material, debris and plankton (Chaves and Santos, 2009). These materials can come from erosive processes and aggregate products carried to the watercourses through the surface runoff (Chagas, 2015). The use and occupation can change the physical-chemical attributes of the soil (Pereira and Tomaz, 2015), increasing the nutrient content and the susceptibility to erosion (Ouyang et al., 2010). Erosive processes in turn may be the result of activities such as cattle raising, a fact already mentioned previously. The class of sparse vegetation and exposed soil, which encompass livestock activities, were high and predominant in both reservoirs, which influenced the high amounts of suspended solids in the reservoirs.

The relationship between land use and occupation and water quality is already well recognized in the literature, however, there are several factors that intervene in the process, and the dynamic characteristics of the environment make the determination of its modification difficult and elusive. Most of the studies in the area have been empirical, relating the type of use, coverage and management of the soil with water quality (Chaves and Santos, 2009; Roy et al., 2003). Most of these studies show a worsening of water quality such as increased land use and occupation (Chaves and Santos, 2009). This study corroborates with those previously mentioned.

In relation to the differences between the land uses of the basins of the reservoirs, it can be stated that, despite the smaller area of the middle basin, of the Acauã reservoir, it has a larger urban area, which can greatly influence the quality of the reservoir, not only by reducing dense vegetation rates, but also by allowing the clandestine supply of sewage, as is the case of Acauã, popularly known to withstand clandestine sewage loads. However, both basins obtained high values of sparse

vegetation and exposed soil, which is worrying. This allows to indicate that the reservoirs studied are under strong impacts from diverse origins in their drainage basin, such as agricultural and goat rearing activities, which influence the quality of their waters. In addition, it is possible to affirm that livestock farming is a worrying activity, since it increases nutrient contents and can even intensify the erosive process of soils. On the other hand, the agriculture carried out in the basin without the use of fertilizers can help in the prevention of problems with the water quality of the reservoirs, as long as it is not practiced in the floodplain areas and in the APP, as in the region corresponding to the flood area class, in order to avoid the damage of the riparian zone and the contribution of allochthonous material.

4. Conclusions

In general, the Acauã reservoir presented values of phosphorus, nitrogen and solids larger than the Boqueirão reservoir, probably due to the greater urban area, even though it had a smaller total area of the basin. However, both reservoirs presented low vegetation indexes and high areas of sparse vegetation and exposed soil, which increases the propensity to soil erosion and the transport of nutrients from the soil of the basin to the reservoirs, making it worse or impossible to improve water quality. It was observed that livestock farming is one of the main activities impacting the soil and water of the region. Thus, more adequate management strategies that aim to reduce the inputs of phosphorus in the drainage basin, from point sources and diffuse, is fundamental to improve water quality.

Acknowledgments

The authors of this paper thank CAPES for the financial support and the Aquatic Ecology Laboratory for the logistic support of the collections and structure for the analyzes.

References

- AESA – Agência Executiva De Gestão das Águas. Disponível em: <http://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/>. Acesso em julho de 2017.
- APHA. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. Washington: APHA, AWWA and W.E.F. Washington, D. C.
- Barbieri, E., De Almeida Marques, H.L., Bondioli, A.C.V., Campolim, M.B., Ferrarini, A.T., 2014. Concentrações do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato em áreas de engorda de ostras no município de Cananea-SP. *Mundo da Saude* 38, 105–115.
- Carpenter, S., Caraco, N., Correll, D., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Appl.* 8, 559–568.
- Chagas, D.A., 2015. Relação entre concentração de sólidos suspensos e turbidez da água medida com sensor de retroespalhamento óptico. Universidade do Estadual do Sudoeste da Bahia.
- Chaves, H.M.L., Santos, L.B. dos, 2009. Ocupação do solo, fragmentação da paisagem e qualidade da água em uma pequena bacia hidrográfica. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* 13, 922–930.
- Coelho, R.C.T.P., Buffon, I., Guerra, T., 2011. Influência do uso e ocupação do solo na qualidade da água: um método para avaliar a importância da zona ripária. *Rev. Ambient. Água* 6, 104–117. doi:10.4136/1980-993X
- Cruz, P.S., Monteiro, F.M., Viana, L.G., Costa, S.Y.L., Barbosa, J.E. de L., 2016. Dinâmica do fitoplâncton durante período de estiagem prolongada em reservatório do semiárido brasileiro. XIII Simpósio Recur. Hídricos do Nord. 1–10.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropesquiária. Available in: <https://www.embrapa.br/>, Acess in July 2017.
- Espig, S. A., Soares, J. V., Santos, J. R. dos. Variações sazonais do evi e NDVI em áreas do semi-árido brasileiro. In: VIII Seminário em Atualização em Senoramento Remoto e Sistemas de Informações Geográficas Aplicados à Engenharia Florestal, 2008. Curitiba. Analls: VIII Seminário em Atualização em Senoramento Remoto e Sistemas de Informações Geográficas Aplicados à Engenharia Florestal, 2008. v. único. p. 219-226.
- Haregeweyn, N., Poesen, J., Deckers, J., Nyssen, J., Haile, M., Govers, G., Verstraeten, G., Moeyersons, J., 2008. Sediment-bound nutrient export from micro-dam catchments in northern Ethiopia. *L. Degrad. Dev.* 19, 242–256.
- Huang, J., Xu, C., Ridoutt, B.G., Wang, X., Ren, P., 2017. Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *J. Clean. Prod.*
- Ismail, W.R., Najib, S.A.M., 2011. Sediment and nutrient balance of Bukit Merah Reservoir , Perak (Malaysia). *Lakes Reserv. Res. Manag.* 16, 179–184.
- Lamparelli, M.C., 2004. Graus de trofia em corpos d'água do estado de são paulo: avaliação dos métodos de monitoramento. Universidade de São Paulo.
- Li, L., Liu, L., Wang, S., 2015. Spatial distribution of phosphorus fractions in sediment and the potential mobility of phosphorus in Dianchi Lake. *Environ. Earth Sci.* 74, 3721–3731.
- Liesenberg, V., Jorge, F., Soares, L., 2007. Algumas Fitofisionomias Do Cerrado

- Com Índices De Analysis of the Seasonal Dynamics and Spectral Separability of Some Savanna Physiognomies With Vegetation Indices Derived From Modis / Terra and Aqua. *Rev. Árvore* 31, 295–305.
- Medeiros, C.E.B.F. de S., 2016. Os impactos do uso e ocupação e evento de seca extrema na qualidade da água e do solo de um manancial na qualidade da água e do solo de um manancial. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Merten, G.H., Minella, J.P., 2002. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais : um desafio atual para a sobrevivência futura. *Agroecol. e Desenvol. Rur. Sustent.* 3, 33–38.
- Monteiro, F.M., 2016. Presença de macrófitas submersas altera a dinâmica do fitoplâncton em reservatórios do semiárido? Universidade Estadual Da Paraíba.
- Moss, B., Jeppesen, E., Søndergaard, M., Lauridsen, T.L., Liu, Z., 2013. Nitrogen , macrophytes , shallow lakes and nutrient limitation : resolution of a current controversy? 3–21.
- Ouyang, W., Skidmore, A.K., Toxopeus, A.G., Hao, F., 2010. Long-term vegetation landscape pattern with non-point source nutrient pollution in upper stream of Yellow River basin. *J. Hydrol.* 389, 373–380.
- Oyama, M.D., Nobre, C.A., 2004. Climatic Consequences of a Large-Scale Desertification in Northeast Brazil : A GCM Simulation Study. *J. Clim.* 17, 3203–3213.
- Pereira, A.A., Tomaz, E.L., 2015. Atributos químicos do solo em áreas sob diferentes sistemas de uso e manejo no município de reserva – PR. *Caminhos Geogr. - Rev. Online* 16, 186–194.
- Pereira, R.A., Dantas Neto, J., 2014. Efeito das atividades agropastoris sobre os atributos físico-químicos de três classes de solos de uma bacia hidrográfica no Semiárido brasileiro. *Bol. Goia. Geogr.* 34, 169–188.
- Prat, N., Munné, A., 2000. Water use and quality and stream flow in a Mediterranean stream. *Water Res.* 34, 3876–3881.
- Rouse, J.W.; Haas, R.H.; Schell, J.A. Deering, D.W. Monitoring vegetation systems in the Great Plains with ERTS. In: *ETRS Symposium*, 3, 1973, Washington D.C. *Anais. Washington D.C.: NASA SP- 351*, 1973. p. 309-317.
- Roy, A.H., Rosemond, A.D., Paul, M.J., Leigh, D.S., Wallace, J.B., 2003. Stream macroinvertebrate response to catchment urbanisation (Georgia, USA). *Freshw. Biol.* 48, 329–346.
- Sá, I.I.S., Galvêncio, J.D., Moura, M.S.B. de, Sá, I.B. de, 2008. Uso do Índice de Vegetação da Diferença Normalizada (IVDN) para caracterização da cobertura vegetal da região do Araripe Pernambuco. *Rev. Bras. Geogr. Física* 1, 28–38.
- Sánchez, M.L., Lagomarsino, L., Allende, L., Izaguirre, I., 2014. Changes in the phytoplankton structure in a Pampean shallow lake in the transition from a clear to a turbid regime. *Hydrobiologia* 1.
- Schindler, D.W., Kling, H., Schmidt, R. V., Prokopowich, J., Frost, V.E., Reid, R.A., Capel, M., 1973. Eutrophication of Lake 227 by Arldition of Phosphate and Nitrate: the Second, Third, and Fourth Years of Enrichment, 1970, 1971, and 1972. *J. Fish. Res. Board os Canada* 30, 1415–1440.
- Schneider, R.M., Freire, R., Cossich, E.S., Soares, P.F., Freitas, F.H. de, Tavares, C.R.G., 2011. Estudo da influência do uso e ocupação de solo na qualidade da água de dois córregos da Bacia hidrográfica do rio Pirapó. *Acta Sci. Technol.* 33, 295–303.
- Smith, V.H., Schindler, D.W., 2009.

- Eutrophication science : where do we go from here ? Trends Ecol. Evol. 24, 201–207.
- Thornton, J.A., Rast, W., 1993. A test of hypotheses relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes. Comp. Reserv. Limnol. Water Qual. Manag. 1–24. USGS - United States Geological Survey.
- Earth Explorer. Available in: <https://earthexplorer.usgs.gov/>. Access in March 2017.
- Vidal, T.F., Capelo Neto, J., 2014. Dinâmica de nitrogênio e fósforo em reservatório na região semiárida utilizando balanço de massa. Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient. 14, 402–407.