

# Comportamento Geoquímico do Fósforo em Sistemas Lacustres Tropicais



**Tiago Manuel Dias Canário**

**Orientadora:** Prof. Doutora Rita Maria Ferreira da Fonseca  
(Dep. Geociências, Universidade de Évora)

**Universidade de Évora**

**Abril de 2009**

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

**Comportamento Geoquímico do Fósforo  
em Sistemas Lacustres Tropicais**

Tiago Manuel Dias Canário

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Orientadora: Prof. Doutora Rita Maria Ferreira da Fonseca  
(Dep. Geociências, Universidade de Évora)



169 381

Évora

Abril de 2009

***Honesto estudo com longa experiência misturado***

***“A Terra dispõe de recursos suficientes  
para satisfazer todas as nossas necessidades,  
mas não para satisfazer todas as nossas ambições.”***

**Mahatma Ghandi**

## **AGRADECIMENTOS**

Esta dissertação foi, naturalmente, precedida de uma longa etapa que envolveu a participação, directa ou indirecta, de várias pessoas. A todos aqueles que tornaram possível a execução deste trabalho expresso o meu reconhecimento e gratidão, em especial:

À Professora Doutora Rita Fonseca, pela sua orientação científica, apoio e incentivos dados ao longo de todo o trabalho, assim como pela incansável disponibilidade demonstrada sempre que foi necessária a sua ajuda. Quero também agradecer-lhe toda a confiança que desde sempre depositou nas minhas capacidades.

Ao Professor Doutor Fernando Barriga, coordenador do projecto que possibilitou a realização desta dissertação, por todo o esforço realizado para que fosse possível a execução de todas as tarefas.

À FCT, Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento do projecto POCTI/CTE-GEX/59277/2004 - Sedimentos em albufeiras de barragens: de problema a recurso, possibilitando a execução dos trabalhos práticos que originaram esta dissertação.

Ao Departamento de Geociências da Universidade de Évora e ao CREMINER – FCUL pela disponibilização quer de laboratórios quer de equipamentos para a execução dos trabalhos práticos.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Geociências da UE pelo apoio e companheirismo demonstrados ao longo de vários meses de trabalho em conjunto, em especial à “vizinha” Sandra Velez pela sua boa disposição, conselhos e dicas sempre muito úteis.

A todos os meus amigos pela camaradagem, companhia e incentivos necessários para a conclusão desta dissertação e, principalmente, pela aquisição da “experiência misturado” que fortalece o “honesto estudo”...

À Nadine pela sua compreensão e por estar sempre presente nos momentos em que precisei da sua ajuda, incentivando e transmitindo-me uma força motivadora que me ajudou a transpor alguns dos obstáculos com que me deparei ao longo desta caminhada.

Por fim, mas não menos importante, aos melhores PAIS do Mundo, a quem devo tudo o que sou hoje, e IRMÃO que sempre me souberam aconselhar, encorajar e acarinhar em todos os momentos.

**A todos um grande bem hajam...**



# Resumo

## Comportamento Geoquímico do Fósforo em Sistemas Lacustres Tropicais

Considerando a multiplicidade dos impactos ambientais associados às albufeiras pretendeu-se verificar a disponibilidade da utilização, como recurso agrícola, dos sedimentos desenvolvidos sob clima tropical. Estudaram-se duas albufeiras, Três Marias e Tucuruí situadas no Brasil, cujos materiais depositados apresentam forte componente siltosa e argilosa. Possuindo valores de matéria orgânica considerados médios, as amostras têm valores de pH(H<sub>2</sub>O) ácidos, elevados teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e baixa diversidade de minerais argilosos (apenas ilite e caulinite). Apesar das quantidades totais de fósforo serem significativas, os valores da forma disponível deste elemento não ultrapassam o 1%. Através da análise de *clusters*, correlações de Pearson e fracionamento químico do fósforo inorgânico, concluiu-se que o elemento que influencia a retenção deste elemento nos sedimentos é o ferro. Embora com baixos teores de fósforo sob forma imediatamente disponível, os sedimentos apresentam boa qualidade para fins agrícolas pois, para diferentes variáveis, ultrapassam os valores médios dos solos minerais.

# **Abstract**

## **Geochemistry behavior of the Phosphorus in Tropical Lacustrine Systems**

Considering the diversity of environmental impacts related to dam reservoirs, this study aims at verifying the suitability of sediments accumulated in tropical climates, as agricultural resource. We have studied two Brazilian reservoirs, Três Marias and Tucuruí, whose sediments were classified, respectively, as silty clay and clayey silt. The accumulated material has medium contents of organic matter, acid values of pH(H<sub>2</sub>O), high contents of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and low diversity of clay mineral groups (only illite and kaolinite). Although sediments have significant amounts of phosphorus, the available form of this element never exceeds 1%. Data on statistical analysis of clusters, Pearson correlations and chemical fractionation of inorganic phosphorus, indicates that phosphorus adsorption capacity of sediments is predominantly associated with Fe. Even considering the low levels of the readily available form of phosphorus, for most variables, sediments exceed medium values for mineral soils, making this material advantageous for plant nutrition.

# Índice Geral

*Agradecimentos*

*Resumo*

*Abstract*

*Índices*

*Índice Geral*

*Índice de Figuras*

*Índice de Tabelas*

<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Impactos Ambientais Associados a Barragens e Albufeiras .....	1
1.2. Dos solos para os sistemas lacustres.....	6
1.3. Minerais Argilosos .....	9
1.4. Fósforo No Solo .....	11
1.5. Fósforo Nos Sedimentos.....	16
1.6. Objectivos do Estudo.....	20
<b>2. Caracterização Geral das Albufeiras em Estudo</b> .....	21
2.1. Albufeira de Três Marias.....	22
2.2. Albufeira de Tucuruí .....	25
<b>3. Metodologia Experimental</b> .....	29
3.1. Amostragem e Preparação das Amostras .....	29
3.2. Análise Granulométrica.....	33
3.3. Caracterização dos Minerais Argilosos .....	36
3.4. Determinação dos Elementos Maiores .....	38
3.5. Determinação do pH.....	39
3.6. Matéria Orgânica .....	40
3.7. Fósforo.....	42
3.7.1. Métodos de extracção .....	42
3.7.2. Determinação do Fósforo por Espectrocolorimetria .....	43
3.8. Fraccionamento do Fósforo .....	45

<b>4. Caracterização Física, Química e Mineralógica .....</b>	<b>47</b>
4.1. Análise Textural .....	47
4.2. Matéria Orgânica .....	53
4.3. pH .....	57
4.4. Fração Total dos Elementos Maiores.....	60
4.5. Minerais Argilosos .....	66
<b>5. Comportamento Geoquímico do Fósforo .....</b>	<b>75</b>
5.1. Introdução .....	75
5.2. Validação do Método Instrumental de Análise .....	77
5.3. Fósforo Disponível .....	82
5.4. Associações Geoquímicas .....	86
5.5. Fósforo Inorgânico vs Fósforo Orgânico.....	91
5.6. Fracionamento do Fósforo .....	95
<b>6. Unidade Experimental: Ensaio de Fertilidade .....</b>	<b>109</b>
<b>7. Conclusão .....</b>	<b>113</b>
<b>8. Bibliografia.....</b>	<b>118</b>

### *Anexos*

<i>Anexo A – Procedimentos Experimentais</i>	II
<i>Anexo B – Resultados da Análise Textural e Carbono Orgânico</i>	XI
<i>Anexo C – Difractogramas</i>	XVII
<i>Anexo D – Recta de Calibração</i>	XXIII
<i>Anexo E – Resultados da Quantificação de Fósforo</i>	XXV

## ***Índice de Figuras***

<b>Fig. 1.1</b> – Representação do assoreamento ocorrido em albufeiras.	2
<b>Fig. 1.2</b> – Origem diversa do fósforo lixiviado dos solos para o interior das albufeiras.	8
<b>Fig. 1.3</b> – Ciclo do fósforo no sistema solo – planta – animal.	12
<b>Fig. 1.4</b> – Formas de fósforo existente na solução do solo de acordo com o pH.	13
<b>Fig. 1.5</b> – Relação entre o pH do solo, o fósforo em solução e o fósforo retido por diferentes processos.	15
<b>Fig. 1.6</b> – Ciclo do fósforo nos lagos.	16
<b>Fig. 1.7</b> – Ciclo do fósforo envolvendo os sedimentos.	18
<b>Fig. 2.1</b> – Localização geográfica das áreas em estudo.	21
<b>Fig. 2.2</b> – Sistema hidrológico do reservatório de Três Marias.	22
<b>Fig. 2.3</b> - Enquadramento geológico de Três Marias.	23
<b>Fig. 2.4</b> - Localização da bacia de contribuição do reservatório de Tucuruí.	25
<b>Fig. 2.5</b> - Mapa geológico da área de influência do reservatório de Tucuruí.	27
<b>Fig. 2.6</b> - Floresta inundada aquando da construção da barragem.	28
<b>Fig. 3.1</b> – Pontos de amostragem utilizados no estudo dos sedimentos das albufeiras.	30
<b>Fig. 3.2</b> – Draga de Ekman.	32
<b>Fig. 3.3</b> – Destruição da matéria orgânica com peróxido de hidrogénio.	33
<b>Fig. 3.4</b> – Analisador de partículas Mastersizer 2000E.	35
<b>Fig. 3.5</b> – Difractómetro da Bruker AXS D8 Advance.	38
<b>Fig. 4.1</b> – Representação gráfica das proporções relativas das fracções granulométricas das amostras de sedimentos das albufeiras de Três Marias (TM) e Tucuruí (TUC).	48
<b>Fig. 4.2</b> – Diagramas triangulares de Shepard (1954) utilizados na classificação textural.	49
<b>Fig. 4.3</b> – Curvas cumulativas da fracção arenosa e da distribuição normal de Gauss.	51
<b>Fig. 4.4</b> – Curvas cumulativas da fracção argilo-siltosa das diferentes amostras.	52
<b>Fig. 4.5</b> – Representação gráfica dos teores de matéria orgânica dos sedimentos.	56

<b>Fig. 4.6</b> – Valores de pH (H <sub>2</sub> O) das amostras de sedimento e respectiva classificação.	58
<b>Fig. 4.7</b> – Relação entre o pH do solo e a actividade dos microrganismos ou a disponibilidade de alguns elementos no solo.	59
<b>Fig. 4.8</b> – Representação gráfica, e respectivos valores, de SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	62
<b>Fig. 4.9</b> – Representação gráfica, e respectivos valores, de MgO, TiO <sub>2</sub> e K <sub>2</sub> O.	63
<b>Fig. 4.10</b> – Representação gráfica, e respectivos valores, de MnO, CaO, Na <sub>2</sub> O e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	64
<b>Fig. 4.11</b> – Difractogramas da amostra TM 5.	68
<b>Fig. 4.12</b> – Difractogramas da amostra TUC 19.	70
<b>Fig. 4.13</b> - Representação gráfica das proporções relativas de cada mineral argiloso nas amostras das duas albufeiras.	73
<b>Fig. 5.1</b> - Espectro de compostos de azul de molibdénio.	78
<b>Fig. 5.2</b> - Representação das três principais zonas analíticas.	79
<b>Fig. 5.3</b> - Dendograma da análise de <i>Clusters</i> das variáveis da albufeira de Três Marias.	87
<b>Fig. 5.4</b> – Dendograma da análise de <i>Clusters</i> das variáveis da albufeira de Tucuruí.	88
<b>Fig. 5.5</b> – Representação gráfica das quantidades relativas de Porg e Pinorg das amostras de sedimento em estudo.	94
<b>Fig. 5.6</b> – Representação gráfica das diferentes fracções extraídas, por amostra, e das quantidades de Ptotal e Pinorg total extraído (PITE).	101
<b>Fig. 6.1</b> – SAF: distribuição das misturas de fertilizantes e densidade de espécies.	111
<b>Fig. 6.2</b> – Distribuição das espécies florestais nas diferentes parcelas segundo a densidade.	111
<b>Fig. 6.3</b> – Peso das espigas de milho nos diferentes blocos.	112
<b>Fig. 6.4</b> – Fotografia da SAF implantada.	112

## **Índice de Tabelas**

<b>Tabela 1.1</b> – Alguns minerais fosfatados presentes nos solos.	13
<b>Tabela 3.1</b> – Estações de amostragem, respectivas coordenadas e profundidade, dos sedimentos estudados.	31
<b>Tabela 4.1</b> – Classificação textural das amostras de sedimentos.	50
<b>Tabela 4.2</b> – Valores médios de carbono orgânico (respectivos desvios padrão) e correspondentes valores de <i>matéria orgânica de cada amostra</i> .	55
<b>Tabela 4.3</b> – Factores de correcção de intensidade utilizados no cálculo semi-quantitativo minerais argilosos.	72
<b>Tabela 5.1</b> – Valores críticos de G ( $P = 0,05$ ).	82
<b>Tabela 5.2</b> – Valores de fósforo: total, disponível (valor médio e desvio padrão) e percentagem de P disponível.	84
<b>Tabela 5.3</b> – Coeficientes de correlação de Pearson entre o P total e todas as variáveis que caracterizam as amostras de sedimentos.	90
<b>Tabela 5.4</b> – Valores médios de P total ( $P_{tot}$ ), P inorgânico ( $P_{inorg}$ ), respectivos desvios-padrão, e P orgânico ( $P_{org}$ ), obtidos pelo método de ignição, e razão entre $P_{inorg}$ e $P_{org}$ .	92
<b>Tabela 5.5</b> – Designação das diferentes fracções obtidas no fraccionamento do $P_{inorg}$ , soluções extractantes utilizadas e formas de P provavelmente extraídas.	98
<b>Tabela 5.6</b> – Valores correspondentes a cada uma das fracções (e, respectivos desvios-padrão) e seu somatório, para cada amostra de sedimento.	99
<b>Tabela 5.7</b> – Limites de detecção e de quantificação para cada fracção extraída e obtidos por Pardo <i>et al.</i> (1998).	100
<b>Tabela 5.8</b> – Percentagem de cada fracção em relação ao PITE.	102



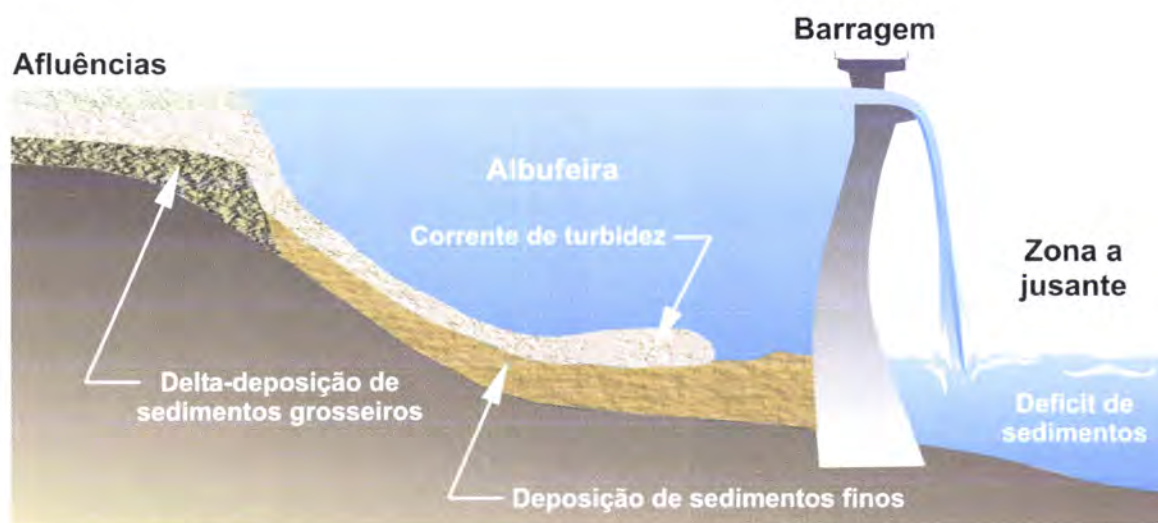
# 1. Introdução

## 1.1. Impactos Ambientais Associados a Barragens e Albufeiras

Na maior parte do Globo, particularmente nas regiões áridas e sub-áridas onde os recursos hídricos naturais são escassos, uma grande parte da água utilizada para uso doméstico, na agricultura, indústria, pesca e fins recreativos provém de lagos artificiais. A par da grande dependência relativamente ao armazenamento de água nas albufeiras, cerca de 20% dos usos das barragens correspondem à produção de energia eléctrica, considerada como uma fonte de energia renovável, tecnicamente avançada e económica. Assim, actualmente a maior parte dos cursos de água não flui directamente para o mar, sendo o seu percurso interrompido por um grande número de barragens que constituem barreiras artificiais ao transporte dos materiais até às zonas costeiras, com a consequente modificação da estrutura das praias e das linhas de costa (Fonseca, 2002; Fonseca e Barriga, 2003b).

Os cursos de água têm a capacidade de erodir e transportar material sólido como carga de fundo ou em suspensão. Quando esse material entra nas águas calmas de uma albufeira, a carga sólida deposita-se. Dentro da mesma bacia a taxa de sedimentação varia muito e não existe significativa correlação entre esta e a quantidade de material erodido. A intervenção humana através do intenso uso do solo, principalmente nas cabeceiras de drenagem, muito tem contribuído para o aumento da erosão, transporte e acumulação de materiais sedimentares nas bacias. Uma percentagem variável dos sedimentos entrados numa albufeira é retida nesta, dependendo esta quantidade essencialmente da sua dimensão, volume e forma do leito e, também, da natureza das formações geológicas enquadrantes. Os grandes lagos artificiais retêm quase 100% do material entrado, ao passo que os mais pequenos funcionam como barreiras a percentagens muito menores. Em qualquer dos casos, a acumulação de materiais no fundo das albufeiras vai contribuir para o seu progressivo assoreamento.

O assoreamento consiste na deposição de sedimentos transportados pela água nos leitos das correntes, lagos, reservatórios ou nos campos de inundação, geralmente em consequência do decréscimo da velocidade da água (Curi, 1993), isto é, a retenção de água transforma um curso de água rápido (lótico) num lento (lêntico) produzindo-se, por isso, um impacto na redução da velocidade da água com efeitos consequentes no aumento da sedimentação, estratificação térmica e acumulação de nutrientes. Os sedimentos mais grosseiros depositam-se na parte superior da albufeira formando um delta; os sedimentos finos são transportados em suspensão para jusante, percorrendo uma região em que o escoamento é quasi-homogéneo onde se depositam; as fracções mais finas podem originar uma corrente de densidade (corrente de turbidez) que se desloca junto ao fundo e que pode atingir o local da barragem, como se representa na figura 1.1.



**Fig. 1.1** – Representação do assoreamento ocorrido em albufeiras  
(adaptado de [www.dha.lnec.pt](http://www.dha.lnec.pt))

Devido à interposição de uma barragem, a massa de água então criada vai ser sujeita a uma sequência de fenómenos: na zona recentemente inundada poder-se-á criar uma situação de carência de oxigénio, temporária, que é devida à decomposição da matéria orgânica do solo e da vegetação que cobria o leito do antigo curso de água. Os sedimentos e a água são, por sua vez, origem de trocas químicas e biológicas activas e importantes, tendo como consequência a alteração rápida da qualidade química da água (Fonseca, 2002).

Em resultado da acumulação excessiva de sedimentos, segundo Fonseca (2002), vários são os efeitos negativos que se repercutem na barragem e respectiva albufeira:

- diminuição do período de vida útil do empreendimento, sobretudo nos casos em que não se teve em conta o fenómeno de assoreamento, não se reservando "volume morto" para os sedimentos na albufeira. O excesso de sedimentos acumulados terá grande repercussão na diminuição do volume de armazenamento de água, com consequente diminuição do potencial de geração de electricidade e de abastecimento de água potável;
- danos causados na estrutura ou órgãos da barragem com riscos de obstrução das estruturas de tomada de água e de entrada de sedimentos no equipamento hidroeléctrico;
- deterioração da qualidade da água devido à acumulação de nutrientes (provenientes da perda de solo) nos sedimentos, os quais podem ser encarados como fontes poluentes;
- erosão e degradação do leito do curso de água a jusante.

Para além disto, e apesar de até recentemente a hidroelectricidade ter sido considerada como um dos processos energéticos menos poluentes, actualmente conhece-se o impacto que as albufeiras têm na libertação natural de dióxido de carbono e de metano para a atmosfera, os quais contribuem significativamente para um aquecimento global, devido aos efeitos de estufa criados. A produção destes gases resulta fundamentalmente de mecanismos de decomposição bacteriológica da matéria orgânica, produto com valores muito elevados nos sedimentos acumulados nestes sistemas e onde existem condições fortemente redutoras. Estas emissões são mais intensas em albufeiras tropicais, onde existem muitos "habitats" naturais produtores de metano; quando a água inunda esses "habitats" as emissões são consideravelmente elevadas (Fonseca, 2002).

Os usos do solo nas áreas de drenagem influenciam em muito a qualidade da água, porque dadas as reduzidas dimensões destes sistemas dentro do ciclo hidrológico, as suas propriedades são severamente alteradas pelas actividades antrópicas. Os sedimentos de fundo são reconhecidos como locais preferenciais de deposição de

materiais orgânicos e minerais, em particular nutrientes, metais pesados e bactérias (provenientes de sistemas sépticos). Estes materiais, na sua maior parte considerados como fontes poluentes, são resultado da excessiva erosão e perda de solo das regiões a montante, do progressivo desenvolvimento urbano e de actividades industriais e agrícolas (através do uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas) e do material que se forma na massa de água e se deposita. Para além de se introduzirem na rede hídrica subterrânea, os materiais de origem alóctone concentram-se frequentemente nos solos associados às partículas mais finas, as quais, por processos erosivos, podem ser carregadas para o interior destes sistemas hídricos (Sparks, 1995; Fonseca, 2002; Theodoro, 2008).

Devido à circulação contínua de elementos através da interface sedimento-água, os nutrientes são libertados para a coluna de água, sendo esta a principal razão para a degradação da sua qualidade. Hoje em dia é globalmente aceite que a eutrofização dos sistemas resulta de uma elevada produtividade biológica, consequência das descargas de azoto e fósforo nas regiões a montante (devidas principalmente a práticas agrícolas intensivas, efluentes industriais, esgotos das áreas urbanas e desflorestação) e respectiva entrada nas albufeiras, existindo uma relação entre o seu teor e o estado trófico das massas de água. Esta relação é particularmente evidente para o fósforo, considerado como elemento-chave com papel limitante na eutrofização. Esta pode ser definida como um aumento da quantidade de nutrientes e/ou matéria orgânica num ecossistema aquático, resultando numa maior produtividade primária e, geralmente, na diminuição do volume total do ecossistema. Devido a um aumento de nutrientes disponíveis, originam-se “blooms” (aumentos de grande magnitude) de algas verdes e de cianobactérias (algas azuis) que podem ter efeitos nocivos (Fonseca, 2002; Cruz e Braz, 2008).

As albufeiras estão em estreita ligação com um problema actual gravíssimo - a progressiva desertificação das regiões a montante. Embora estes sistemas não sejam a causa deste problema, a quantidade e natureza dos sedimentos que se acumulam no seu fundo são consequência de intensos processos erosivos e de perda de solo que se verificam cada vez mais, na bacia de drenagem a montante. Estes fenómenos são resultado, não só de processos naturais (caracterizados por um lento desgaste dos



materiais seguido de transporte e deposição) mas, também, de um incremento da acção antrópica de que se salienta a agricultura intensiva, a exploração de determinadas culturas conducentes à exaustão do solo e a desflorestação. A erosão acelerada, induzida pelas actividades humanas, ao provocar mudanças no coberto vegetal e nas condições do solo, conduz a graves reduções na estabilidade das regiões, sendo a maior responsável pela exportação de nutrientes dos sistemas terrestres para os sistemas aquáticos. À medida que vai sendo erodido, o solo vai perdendo gradualmente os materiais de textura mais fina associados a matéria orgânica e a elementos nutritivos, os quais seriam essenciais para o desenvolvimento da vegetação e que são, deste modo, depositados e regenerados nos sedimentos do fundo das albufeiras. O solo vai-se tornando cada vez menos fértil, a textura mais grosseira, a coesão e a coerência entre as partículas diminuem, passando assim a ser mais vulnerável à actuação dos agentes erosivos. Em resultado, a espessura diminui e o solo vai evoluindo mais ou menos lentamente no sentido de um solo esquelético<sup>1</sup>. Este fenómeno constitui um problema que se agravou em muitos países em vias de desenvolvimento e com um aumento rápido da população e da ocupação do solo (Fonseca, 2002).

Assim, a erosão constitui o início de todos os problemas derivados do assoreamento nos principais corpos de água e, em especial, nos reservatórios construídos para gerar energia eléctrica. De acordo com Curi (1993), a erosão é o processo de desgaste e/ou arrastamento das partículas do solo que pode ser causado pela água, pelo vento, ou por outros agentes naturais. Um solo empobrecido em termos de nutrientes, como é o caso da maior parte dos solos da região Amazónica, torna-se num grande problema, quando a sua cobertura vegetal, que é a principal fonte de ciclagem de nutrientes no solo, é retirada. Então, o uso inadequado do solo tende a provocar desequilíbrios nas relações solo-clima-vegetação, promovendo a instabilidade do sistema. Nestes casos o principal agente erosivo é a água que não se infiltra no solo, quer pela falta da cobertura vegetal quer pela formação de crostas lateríticas. Pode, portanto, dizer-se que a erosão hídrica é um dos problemas mais sérios dos solos das regiões tropicais (Theodoro, 2008).

---

<sup>1</sup> Aquele no qual mais de 35% e menos de 90% por volume, da sua massa, é constituído por material mineral com diâmetro maior do que 2 mm (Curi, 1993).

## 1.2. Dos solos para os sistemas lacustres

À medida que vai sendo erodido, o solo vai perdendo gradualmente os materiais de textura mais fina associados a elementos nutritivos e a matéria orgânica, os quais seriam essenciais ao desenvolvimento da vegetação e que são, deste modo, transportados pelos cursos de água. Estes produtos, que deveriam prosseguir naturalmente o seu percurso até às linhas de costa, ficam retidos nas albufeiras, juntando-se-lhes, com teores menos representativos, o material proveniente da erosão laminar das linhas de água e das margens da própria bacia de inundação. Quando se depositam, sofrem um conjunto de transformações mineralógicas e químicas muito complexas, dadas as condições muito particulares destes meios, caracterizados por baixo hidrodinamismo, estratificação térmica, elevada temperatura e, principalmente, por condições redutoras. Estas transformações, associadas às ocorridas durante as anteriores fases de meteorização e transporte, contribuem para diferenças significativas de composição, entre os sedimentos depositados nestes meios e os solos das bacias de drenagem que representam a sua principal fonte de alimentação (Fonseca e Barriga, 2003).

A água é, portanto, o principal agente na circulação dos materiais para o interior destes reservatórios. De entre as principais entradas de água nas albufeiras, contam-se a precipitação (alguma da qual já tinha sido evaporada a partir do continente), as águas de escoamento superficial e as águas subterrâneas e de entre as principais saídas, as descargas (superficiais e subsuperficiais), a evaporação e a infiltração. Existem alguns factores naturais que, segundo Fonseca (2002), controlam a carga de sedimentos transportados em suspensão nos cursos de água:

- i. relevo da bacia de drenagem - as albufeiras são sistemas fechados nos quais a entrada de materiais provenientes da bacia de drenagem exerce uma forte influência sobre a acumulação e é, principalmente, feita através da água dos rios ou ribeiras que as alimentam, constituindo estes um dos factores mais importantes que controlam a sedimentação física nestes sistemas;
- ii. área da bacia de drenagem - a carga dos materiais transportados pelos cursos de água para o interior das albufeiras é proporcional ao aumento da área da bacia de drenagem;

- iii. clima - os materiais que entram num sistema como o das albufeiras, podem ser transportados sob forma particulada pelos ventos e pelos cursos de água, dissolvida na água da chuva ou sob a forma gasosa;
- iv. relevo - a topografia das bacias hidrográficas condiciona a actuação dos agentes erosivos, o grau de meteorização dos materiais e o seu transporte até às bacias de deposição. Quanto maior o relevo, maior é a velocidade dos cursos de água e maior a sua competência para o transporte de materiais mais grosseiros;
- v. vegetação - a vegetação das bacias de drenagem, através de parâmetros tais como o tipo e área de cobertura, profundidade e densidade de enraizamento, tem particular interesse na quantidade de sedimentos produzidos e na natureza química dos mesmos, uma vez que controla a actuação dos agentes erosivos e, conseqüentemente, as perdas de solo;
- vi. litologia – a natureza litológica das formações enquadrantes condiciona a maior ou menor desagregação e dissolução dos materiais constituintes, face à actuação dos agentes erosivos;
- vii. influência das actividades humanas – podem contribuir para o aumento ou diminuição da carga do material transportado em suspensão pelas linhas de água, destacando-se a desflorestação, as práticas agrícolas, o pastoreio e a construção como as que mais têm contribuído para o aumento da carga suspensa.

Para além da entrada de excesso de nutrientes nas albufeiras, dos quais o fósforo e o azoto são os principais, poderá também haver poluição por pesticidas (que contêm elementos como o Pb, As, Cu, e Zn que acima de determinados teores são considerados tóxicos) e por outros metais traço, existentes na litosfera com teores geralmente inferiores a 0,1% e lixiviados para o interior destes sistemas principalmente por processos erosivos intensos sobre as rochas de origem. Qualquer um destes elementos pode ser provenientes de fontes diversas que se agrupam em 2 categorias (Sparks, 1995; Fonseca, 2002):

- fontes pontuais – os elementos têm uma origem específica, como seja, desperdícios de uma indústria, de um tanque séptico ou de uma estação de tratamento de águas residuais;



- fontes difusas – nestas fontes incluem-se escorrências a partir da agricultura intensiva, desflorestação, actividades mineiras e deposições atmosféricas. Incluem-se igualmente processos naturais que abrangem processos erosivos e alteração de minerais que contêm grandes quantidades de nutrientes.

Quando provenientes da agricultura intensiva nos solos, a sua lixiviação a partir destes ocorre de forma diferente dada a sua natureza química. O fósforo, como ocorre sob forma aniónica fortemente fixado e/ou adsorvido nos constituintes minerais e orgânicos do solo, é geralmente transportado sob forma particulada para o interior das albufeiras, existindo apenas uma pequena quantidade transportado em solução por escorrência superficial (fig. 1.2). Os fosfatos não representam, portanto, um problema imediato na rede hídrica subterrânea. A irrigação aumenta, porém, substancialmente, a perda deste elemento, quer por escorrência quer por erosão, e uma vez entrados nas albufeiras, estes elementos são preferencialmente retidos pelos sedimentos de fundo, os quais os libertam para a coluna de água sempre que os teores desta diminuem.



**Fig. 1.2** - Origem diversa do fósforo lixiviado dos solos para o interior das albufeiras. Extraído de Fonseca (2002).

### 1.3. Minerais Argilosos

Os materiais que se depositam nas albufeiras são transportados pelas linhas de água a partir das rochas e dos solos existentes nas respectivas redes de drenagem. Os solos, dependendo das suas características físicas e químicas, das condições climáticas, topográficas, e da própria intervenção humana, estão sujeitos a processos erosivos mais ou menos intensos que, conforme já se referiu, estão actualmente em fase acelerada. Os produtos provenientes da sua erosão podem ser transportados e depositados nas albufeiras, sem sofrerem quaisquer transformações, uma vez que são maioritariamente constituídos por minerais secundários em equilíbrio com as condições atmosféricas de superfície e por minerais primários muito resistentes à meteorização.

Então, o conhecimento da litologia e dos solos enquadrantes das bacias de drenagem das albufeiras em estudo é essencial na compreensão da natureza dos sedimentos depositados nestes sistemas hídricos. Contudo, para se ter uma ideia mais aproximada sobre a génese dos principais constituintes dos sedimentos (os minerais argilosos), é necessário o conhecimento da composição mineralógica dos produtos provenientes da alteração das rochas enquadrantes e dos principais tipos de solos. São estes minerais, na sua maioria neoformados<sup>2</sup> a partir das primeiras etapas da meteorização, os prioritariamente lixiviados pelas águas de escorrência e depositados no fundo das albufeiras (Fonseca, 2002).

Os minerais argilosos têm um papel muito importante em todos os ambientes superficiais, dado situarem-se na interface com a atmosfera (Fonseca, 2002):

- qualquer processo de transferência entre o ar e os sistemas aquosos passa pelos solos e nestes, os minerais argilosos são os materiais mais críticos;
- são os principais componentes da fracção inorgânica existente em suspensão nos sistemas aquosos naturais ou artificiais;
- nestes sistemas, a libertação ou retenção de determinados elementos químicos é essencialmente controlada pelas propriedades químicas /físicas destes minerais,

---

<sup>2</sup> Neoformação – processo de formação de minerais por precipitação directa de componentes da solução (Curi, 1993).

- como principais constituintes do solo, funcionam como substrato para as plantas e pelas sua grande actividade química condicionam a disponibilidade dos nutrientes essenciais ao crescimento vegetal;
- estão intimamente relacionados com os processos biológicos vitais ao Homem.

A natureza coloidal dos minerais argilosos e o forte carácter electronegativo conferem-lhes grande capacidade de adsorção e troca catiónica (Santos, 1989; Sparks, 1995; Santos, 1996; Moore e Reynolds, 1997; Varennes, 2003; Fonseca, 2002) a qual determina a capacidade de armazenamento de iões nutritivos para as plantas. Os catiões adsorvidos à superfície das partículas argilosas encontram-se sob forma permutável, sendo facilmente trocados sem necessidade de alteração ou decomposição do mineral, por quantidades equivalentes de catiões existentes nas raízes das plantas ou noutras partículas que contactem com as primeiras ("troca por contacto"), podendo ainda passar para a fase solúvel. Constituem, neste último caso, as formas mais facilmente assimiláveis. Há ainda a referir o facto de estes minerais, consoante o seu grau de cristalinidade (função da génese e processos de evolução), serem mais ou menos susceptíveis de se alterarem e se decomporem, passando a ocupar posições de troca, os catiões que faziam parte da estrutura cristalina e os que se encontravam retidos entre folhetos adjacentes.

A identificação e caracterização dos minerais de argila é, assim, essencial para o conhecimento da capacidade de retenção, troca e solubilização dos elementos essenciais, retenção e troca de moléculas de água e do poder tampão, uma vez que estes constituem, juntamente com a matéria orgânica, a fracção mais activa dos sedimentos. Para além disso, os estudos mineralógicos e geoquímicos permitem uma melhor compreensão sobre os processos de sedimentação ocorridos e o conjunto de transformações dos principais constituintes minerais desde a fonte até ao interior dos sistemas lacustres (Theodoro, 2008).



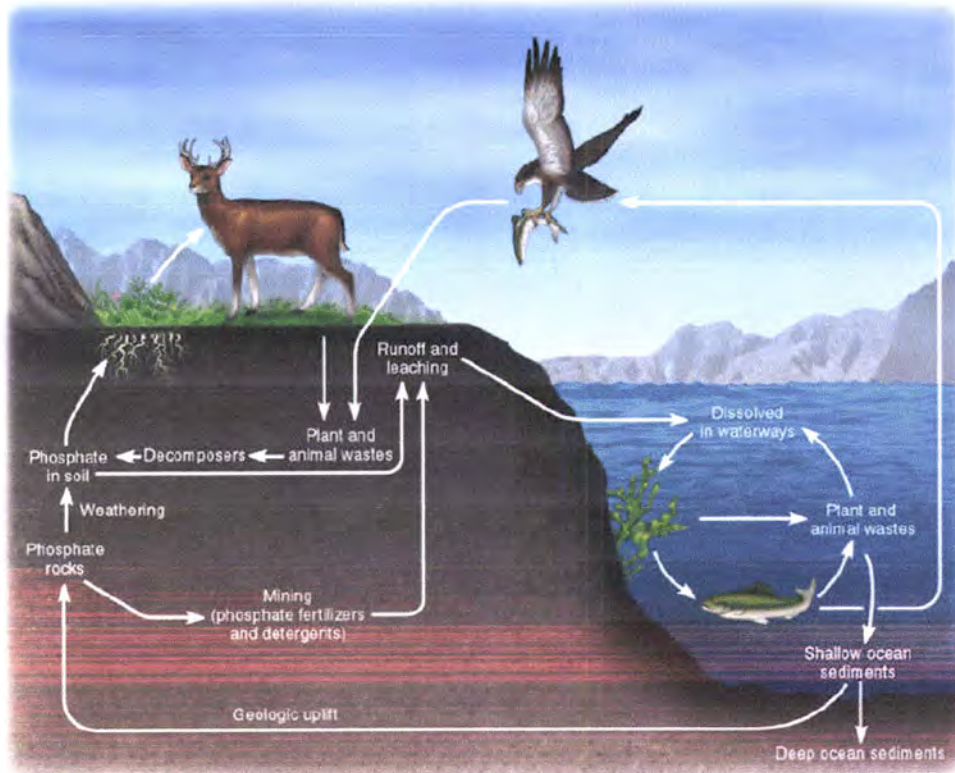
## 1.4. Fósforo No Solo

Apesar de ser o décimo segundo elemento químico mais abundante na crosta terrestre, o fósforo é o segundo elemento (a seguir ao azoto) que mais limita a produtividade nos solos tropicais. Este comportamento é consequência da sua habilidade em formar compostos de alta energia de ligação com os colóides, conferindo-lhe elevada estabilidade na fase sólida. Assim, mesmo que os teores totais do elemento no solo sejam altos em relação aos necessários para as plantas, apenas uma pequena fracção deste tem energia de ligação baixa que possibilita a sua desorção e disponibilidade às plantas (Gatiboni, 2003).

A essencialidade do fósforo para as plantas é facilmente explicável pois entra na composição de um grupo importante de compostos fundamentais para o metabolismo destas, como os ácidos nucleicos e fosfolípidos, e tem um papel determinante nas transferências de energia. Grande parte da energia necessária à célula é fornecida pela molécula de adenosina-trifosfato (ATP), em que três grupos fosfato se encontram ligados entre si por ligações pirofosfato e o conjunto unido a um açúcar. A molécula de ATP está constantemente a ser sintetizada, quer na fase luminosa da fotossíntese quer na respiração mitocondrial, e a ser usada como fonte de energia para permitir a realização de inúmeras reacções químicas. Também coenzimas como a nicotinamida-adenina-dinucleótido (NADH) e a nicotinamina-adenina-dinucleótido-fosfato (NADPH), que fornecem o poder redutor necessário a muitas reacções de síntese, contêm fósforo (Santos, 1996; Varennes, 2003).

O fósforo desloca-se no solo predominantemente por difusão e é absorvido, através das raízes, sob a forma iónica, principalmente o ortofosfato primário,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Em determinadas situações, associadas sobretudo a valores elevados do pH do solo, o ortofosfato secundário,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , é também absorvido. No entanto, em termos globais, admite-se que a absorção de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  seja cerca de 10 vezes superior à do  $\text{HPO}_4^{2-}$ . No solo, este elemento encontra-se como componente da matéria orgânica, em minerais e compostos amorfos, adsorvido na matriz do solo e na solução deste em forma de iões e compostos orgânicos solúveis (Santos, 1996; Varennes, 2003).

Na figura 1.3 está representado o ciclo do fósforo no sistema solo – planta – animal. A ciclagem deste elemento entre formas orgânicas e minerais, e os fenômenos de adsorção e precipitação do fósforo mineral, são os principais processos que influenciam a disponibilidade do nutriente para as plantas.



**Fig. 1.3** – Ciclo do fósforo no sistema solo – planta – animal (adaptado de <http://arnica.csustan.edu>).

As principais moléculas fosfatadas existentes nos solos são fitatos, ácidos nucleicos, fosfolípidos, e substâncias húmicas, relativamente complexas, que não são directamente utilizáveis pelas plantas. Sendo assim, a sua absorção só poderá ocorrer após sofrerem a mineralização que vai ser efectuada por microrganismos e, conseqüentemente, decorrerá com maior ou menor rapidez consoante encontrarem melhores ou piores condições de vida, verificando-se que, de um modo geral, uma reacção do solo vizinha da neutralidade e a existência de um conveniente equilíbrio entre o fósforo, o carbono, o azoto e o enxofre facilitam a mineralização. O fósforo orgânico, uma vez mineralizado, passa a ter um comportamento semelhante ao fósforo mineral (Santos, 1996).

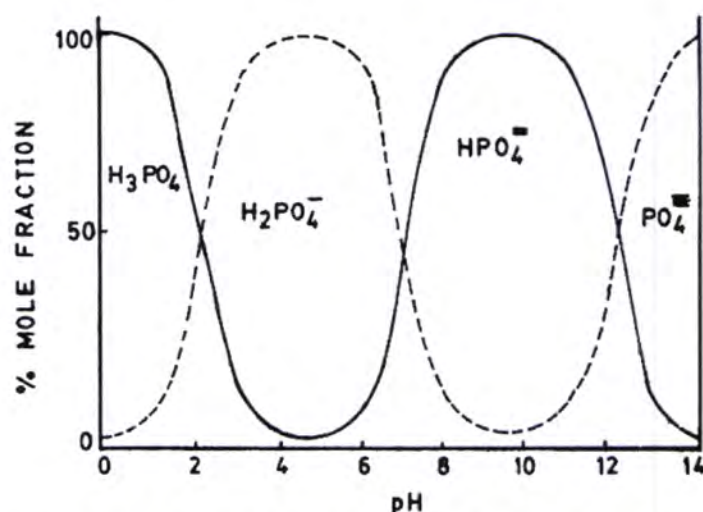


Nas rochas-mãe o fósforo encontra-se sobretudo na forma de apatites (tabela 1.1), muito estáveis e que pouco contribuem para a nutrição das plantas, e à medida que sofrem meteorização estes minerais libertam iões fosfato. Estes são gradualmente imobilizados em compostos orgânicos durante a génese do solo, adsorvidos a argilas silicatadas, ou precipitados com cálcio, ou alumínio e ferro (conforme a reacção do solo for alcalina ou ácida, respectivamente) (Gatiboni, 2003; Varennes, 2003).

**Tabela 1.1** – Alguns minerais fosfatados presentes nos solos.

Fosfatos de cálcio		Fosfatos de ferro ou alumínio	
<b>Flúor-apatite</b>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	<b>Variscite</b>	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Hidroxiapatite</b>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	<b>Strengite</b>	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Oxiapatite</b>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$		
<b>Fosfato tricálcico</b>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		
<b>Fosfato octocálcico</b>	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
<b>Hidrogenofosfato de cálcio</b>	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		

O fósforo inorgânico existente na solução do solo encontra-se sobretudo nas formas de iões dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) e hidrogenofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), com um equilíbrio dependente do pH (fig. 1.4). A pH baixo (menor que 5,0), há maior ocorrência do fósforo nos minerais que contêm ferro e alumínio, enquanto a pH superiores a 7,5 nos minerais com cálcio, sendo que a variação do pH pode promover a dissolução e formação de outros compostos (Dabin, 1980; Gatiboni, 2003).



**Fig. 1.4** – Formas de fósforo existente na solução do solo de acordo com o pH (adaptado de <http://plantandsoil.unl.edu>)

O fósforo introduzido no solo pode ser indisponibilizado, por adsorção ou precipitação, antes que as plantas ou organismos do solo tenham tido oportunidade para o absorver. A adsorção, segundo Dabin (1980), Santos (1996) e Varennes (2003), ocorre através de ligações aos colóides, nomeadamente:

- minerais argilosos – minerais de argila do tipo 1:1 (grupo da caulinite) possuem grupos hidroxilo, à superfície e nas arestas dos cristais, que permutam com aniões de fósforo, enquanto os restantes minerais argilosos têm grupos  $\text{OH}^-$  apenas nas arestas dos cristais;
- óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio – adsorvem o fósforo através de reacções parcialmente reversíveis em que o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , disponível para as plantas, pode ser “bloqueado” pelo facto de ir substituir um grupo  $\text{OH}^-$ ;
- minerais do tipo alofana (minerais argilosos amorfos) – têm geralmente uma elevada carga negativa que será compensada por catiões, sobretudo o alumínio, ao qual o fósforo se vai ligar;
- colóides orgânicos (matéria orgânica) – através de ferro e alumínio que a eles se encontram associados;
- calcário – em solos calcários, o fósforo é adsorvido à superfície das partículas de carbonatos, por troca de ligando com iões hidroxilo ou hidrogenocarbonato, ou ainda por reacção com impurezas constituídas por ferro e alumínio.

Nestes processos de retenção, os iões fosfato podem começar por ser simplesmente atraídos pelas cargas positivas presentes nas argilas, particularmente abundantes nos solos muito ácidos, ou por catiões bi ou trivalentes adsorvidos no complexo de troca (processo designado por co-adsorção). Podem depois ligar-se covalentemente por troca de ligando; embora reversível, esta ligação é muito mais forte do que a atracção electrostática, sendo a disponibilidade do nutriente muito baixa. Com o tempo pode formar-se uma segunda ligação covalente, de que resulta a formação dum quelato. Nesta altura, já praticamente não existe possibilidade do fósforo passar de novo para a solução do solo. Por fim, pode ocorrer difusão do fósforo para o interior do colóide ou precipitação de mais hidróxido de alumínio sobre a superfície da argila, “prendendo” o fósforo no seu interior. Diz-se que este ficou ocluso, sendo esta fracção a menos disponível de todas (Varennes, 2003).

A adsorção do fósforo ocorre para todos os valores de pH, enquanto a sua precipitação já depende destes, como foi referido anteriormente:



- precipitação com ferro, alumínio e manganês – solos muito ácidos podem conter teores elevados de íons alumínio, ferro ou manganês em solução, que reagem com o fósforo formando compostos insolúveis. O fósforo recentemente precipitado apresenta ainda natureza amorfa, com uma grande superfície específica, mantendo-se relativamente disponível para as plantas. Com o tempo, o precipitado vai aumentando de dimensões e cristalizando, adquirindo uma superfície específica cada vez menor. A dissolução é cada vez mais difícil e o nutriente fica fortemente retido;
- precipitação com cálcio – em solos calcários, os íons dihidrogenofosfato e hidrogenofosfato reagem com o cálcio em solução, dando origem a uma sequência de compostos cada vez com menor solubilidade, desde o dihidrogenofosfato de cálcio, bastante solúvel, até ao fosfato de cálcio, muito pouco solúvel. Com o tempo formam-se compostos ainda menos solúveis, como vários tipos de apatites.

A retenção do fósforo dá-se sobretudo a pH baixo ou elevado, sendo mínima para valores de pH perto da neutralidade. Acima de pH 5,5 os fosfatos de ferro e alumínio tornam-se mais solúveis, porque o ferro e alumínio começam a precipitar na forma de hidróxidos ou oxi-hidróxidos, não ficando disponíveis para reagir com o fósforo. Abaixo de pH 7,5 os carbonatos de fósforo solubilizam, formando-se dihidrogenofosfato de cálcio. Assim, a retenção do fósforo é mínima para valores de pH entre 6,0 e 7,0 (fig. 1.5). Contudo, mesmo neste intervalo de pH a proporção de fósforo em solução é baixa e grande parte do fósforo solúvel, adicionado através de práticas de fertilização, pode ser retido no solo.

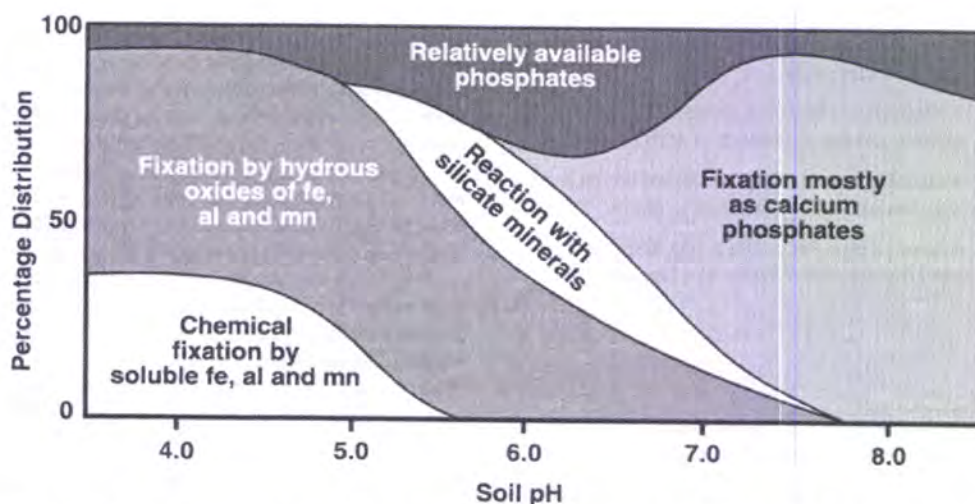


Fig. 1.5 – Relação entre o pH do solo, o fósforo em solução e o fósforo retido por diferentes processos (adaptado de <http://www.fao.org>)

## 1.5. Fósforo Nos Sedimentos

O sedimento constitui um compartimento de máxima importância na avaliação da intensidade e formas de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos, pois realizam constantes trocas de nutrientes com a coluna de água (Protázio, 2004). A importância do sedimento como fonte ou depósito de fósforo está relacionada com a qualidade e quantidade deste nutriente no sedimento e os processos que afectam o seu equilíbrio na interface água/sedimento. O sedimento em contacto com a água irá libertar fosfato até se atingir um equilíbrio dinâmico em que a taxa de transferência sedimento-água e água-sedimento seja igual, e onde estão envolvidas reacções de adsorção-desadsorção e precipitação-dissolução (Aminot e Andrieux, 1996).

Nas albufeiras o fósforo retido nos sedimentos é o elemento chave para a eutrofização, em virtude do seu papel como nutriente limitante de crescimento na maioria das águas doces e devido ao facto de estes materiais sedimentares desempenharem um papel central no ciclo deste elemento (fig.1.6) (Fonseca, 2002; Hoyle, 2004; Fytianos e Kotzakioti, 2005).

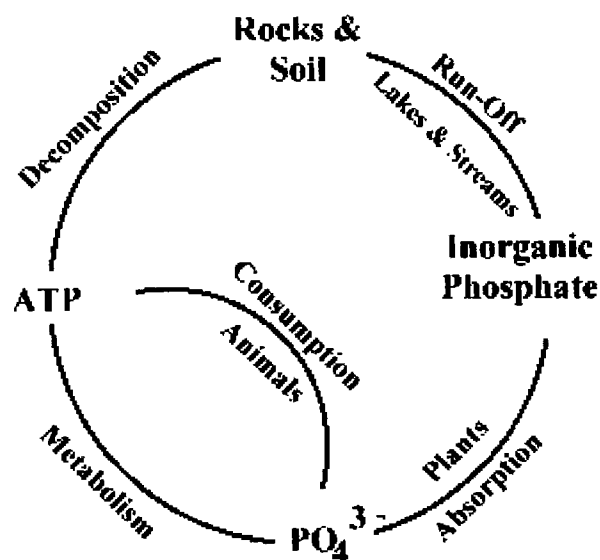


Fig. 1.6 – Ciclo do fósforo nos lagos  
(adaptado de <http://www.starsandseas.com>).

Com efeito, a maioria dos sedimentos é susceptível de retirar da água grandes quantidades de ortofosfato quando as concentrações deste elemento aumentam neste

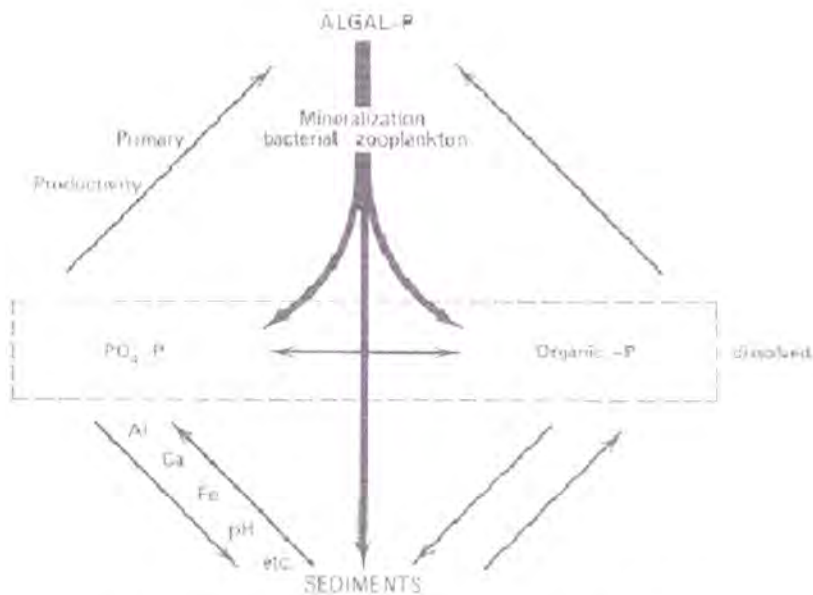
meio, e de o libertarem quando as concentrações na água diminuem, por necessidades biológicas. Em virtude deste equilíbrio dinâmico do fósforo entre os sedimentos e a água, durante o período estival, quando as fontes externas que fornecem os nutrientes são escassas ou mesmo nulas, a libertação do fósforo existente nos sedimentos e a sua dissolução na coluna de água constituem um importante factor para os “blooms” de fitoplancton normalmente verificados na maioria das albufeiras, os quais podem reduzir drasticamente as provisões de oxigénio do meio (Fonseca, 2002; Hoyle, 2004; Fytianos e Kotzakioti, 2005).

Face a estes dois factos poderemos considerar que, se por um lado o excesso do fósforo retido nos sedimentos da maioria das albufeiras se torna prejudicial a todo o desenvolvimento destes sistemas, por outro, ele poderá ser amplamente vantajoso se se proceder a uma recolha das camadas superficiais (onde se concentram preferencialmente a maioria dos nutrientes) e se estas forem utilizadas como solos ou aditivos em solos estéreis, evitando assim a recorrência a fertilizantes.

A entrada de fósforo nos rios e albufeiras é feito através de fontes difusas, especialmente a partir de fertilizantes minerais e aditivos orgânicos usados na agricultura, e fontes pontuais, geralmente associadas a efluentes domésticos e derivados de estações de tratamento industriais (Pettersson *et al.*, 1988; Ruban *et al.*, 2001b; Kaiserli *et al.*, 2002). Este tipo de fósforo tem origem alóctone enquanto o fósforo de origem autóctone é produzido no interior das albufeiras através de processos químicos e biológicos. No primeiro caso produzem-se formas inorgânicas através da precipitação química de diferentes compostos metálicos de fósforo, adsorção de fosfatos por óxidos metálicos e/ou oclusão de fosfatos no interior destes óxidos. No segundo caso forma-se fósforo orgânico através da produção primária de fitoplancton e/ou da remoção de fósforo de outros organismos (fig. 1.7) (Fonseca, 2002; Hoyle, 2004).

A maior parte do fósforo de origem alóctone (mais de 80%) entra nas albufeiras sob forma particulada (em suspensão), sendo esta a forma que desempenha um papel mais importante como nutriente, enquanto o restante é transportado sob a forma dissolvida.





**Fig. 1.7** – Ciclo do fósforo envolvendo os sedimentos (adaptado de Hoyle, 2004).

O fósforo em suspensão inclui formas orgânicas, formas adsorvidas ou retidas na estrutura de partículas de dimensão coloidal (como óxidos de ferro e minerais argilosos) e apatite detritica. As actividades antrópicas que condicionam um aumento da erosão e transporte do solo (de que se salienta a agricultura), são a principal fonte desta forma fosfatada. Face a esta proveniência, este elemento tem uma larga dispersão mas que poderá ser concentrada através da sua incorporação em minerais argilosos. Dada a grande imobilidade química do fósforo, o principal mecanismo responsável pelo seu movimento é a erosão e o transporte dos minerais argilosos, na superfície dos quais, este nutriente poderá estar adsorvido (Fonseca, 2002).

Cerca de 40% do fósforo dissolvido transportado pelos rios apresenta-se sob forma inorgânica, geralmente como aniões ortofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Estes aniões são normalmente provenientes de processos de meteorização de minerais fosfatados, intensificados pela erosão excessiva induzida pelo Homem. O restante é de origem orgânica e, contrariamente à fracção em suspensão, todo o fósforo existente sob esta forma é reactivo. Como as concentrações de fósforo em solução são, regra geral baixas, qualquer intervenção antrópica influencia largamente os seus teores (Fonseca, 2002).

As formas particuladas e dissolvidas que entram nas albufeiras através dos cursos de água, ao encontrarem diferentes condições de temperatura, pH, potencial redox e concentração de nutrientes dissolvidos, vão sofrer um conjunto de transformações através de processos de natureza física, química e biológica, que conduzem à sua sedimentação (Gomez *et al.*, 1999; Hoyle, 2004; Fytianos e Kotzakioti, 2005; Harstad, 2005; Jin *et al.*, 2006). Do que entra na massa de água proveniente de fontes exógenas ao sistema, uma parte é rapidamente assimilada pelo fitoplankton e a outra parte tende a sedimentar. O ciclo do fósforo em sistemas aquáticos é, aliás, caracterizado por uma contínua deposição e uma imobilização temporal ou permanente nos sedimentos, como se pode observar na figura 1.7.

Os mecanismos mais comuns que envolvem a transferência do fósforo dissolvido da água para o sedimento são de natureza química, física e biológica, sendo de salientar a adsorção nas partículas coloidais dos sedimentos, a precipitação com óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e cálcio e a substituição isomórfica (Aminot e Andrieux, 1996; Fonseca, 2002; Pardo *et al.*, 2003b; Fytianos e Kotzakioti, 2005; Harstad, 2005). Uma pequena proporção do fósforo pode ainda manter-se em fase solúvel nos sedimentos sob a forma de ião ortofosfato primário ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) e secundário ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) constituindo estas, as formas mais prontamente disponíveis para as plantas (Santos, 1996; Fonseca, 2002; Varennes, 2003) no caso dos sedimentos serem aproveitados para uso agrícola. O fósforo sob a forma particulada, geralmente retido por adsorção ou fixação no interior da estrutura de partículas de dimensão coloidal (minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe e Al), sedimenta associado a estas partículas. É devido a esta ligação a partículas de granulometria fina que se verifica um aumento proporcional do teor deste elemento com o aumento da fracção silto-argilosa dos sedimentos (Fonseca, 2002).



## 1.6. Objectivos do Estudo

Considerando a multiplicidade dos impactos ambientais associados à produção de energia hidroelétrica, a deterioração da qualidade da água e a diminuição do período de vida útil da maioria das barragens em consequência de uma parte desses impactos, o estado crítico da generalidade dos solos que evoluem rapidamente no sentido da desertificação, a necessidade de lhes fornecer aditivos com vista à produção de alimentos e a afinidade que estes deverão ter com o solo de modo a evitar problemas de poluição. Considerando-se, ainda, o ensinamento da natureza de que as rochas, os sedimentos e a matéria orgânica reciclada são os alimentos da Biosfera, a utilização de materiais disponibilizados pelo contínuo processo de alteração da crosta terrestre, apresenta-se como uma alternativa interessante, do ponto de vista económico, ambiental e social, no que se refere à resolução de conflitos pertinentes ao uso do solo (Fonseca e Barriga, 2003a).

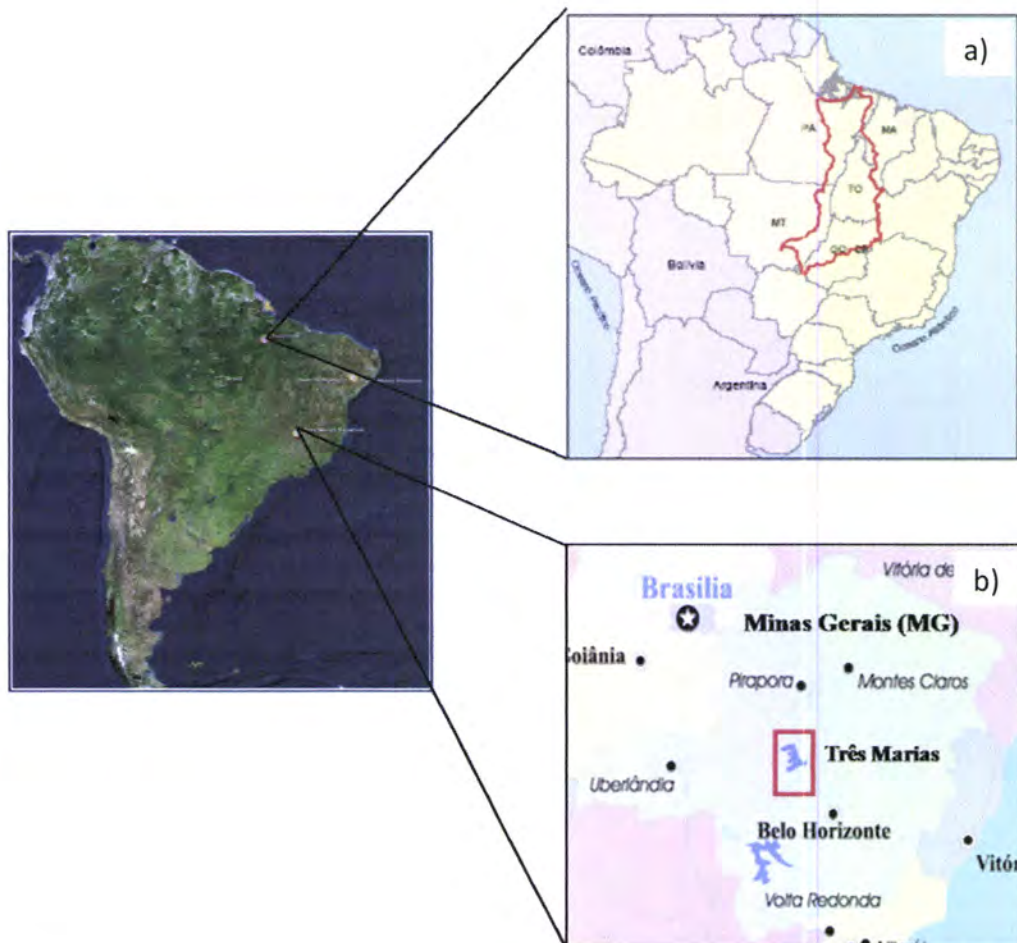
Ao longo dos complexos processos de meteorização poderão ocorrer vários estágios de transformação dos minerais (erosão selectiva, concentração de compostos químicos), tornando esses processos uns aliados do Homem na obtenção de determinados produtos com interesse económico e ambiental. De entre os materiais mencionados, os sedimentos acumulados pelos progressivos processos erosivos que actuam nas áreas enquadrantes das grandes bacias de inundação de barragens, foram objecto de estudo, não só porque poderão corresponder a fertilizantes minerais de grande qualidade dada a concentração de elementos nutritivos lixiviados a partir dos solos mas, também, porque a sua remoção poderá contribuir para uma significativa diminuição dos inúmeros impactos negativos associados a estes empreendimentos.

Assim, foram realizadas análises químicas, físicas e mineralógicas em amostras de sedimentos de dois sistemas lacustres tropicais (albufeiras de Três Marias e Tucuruí) de modo a testar a sua fertilidade, dando-se especial atenção ao macronutriente principal Fósforo por este limitar o crescimento vegetal, sendo necessário recorrer a fertilizantes fosfatados para complementar o seu teor nos solos.

## 2. Caracterização Geral das Albufeiras em Estudo

Foram estudados os sedimentos de fundo de dois reservatórios distintos, desenvolvidos sob clima tropical, com condições que conduzem a uma elevada intensidade na meteorização das rochas e solos das bacias de drenagem, seguida por extrema lixiviação dos sais solúveis.

Os sistemas, situados no Brasil, desenvolvem-se em dois diferentes tipos de clima tropical e apresentam diferentes características morfológicas e geológicas nas suas bacias de drenagem, que representam as fontes dos materiais depositados. Como se pode observar na figura 2.1, foram estudados o reservatório de Três Marias, no Estado de Minas Gerais (Brasil Central) e Tucuruí, no Estado do Pará (Norte do Brasil).



**Fig. 2.1** – Localização geográfica das áreas em estudo – a) Reservatório de Tucuruí, b) Reservatório de Três Marias.



## 2.1. Albufeira de Três Marias

Um dos sistemas estudados é a albufeira de Três Marias, localizada na bacia hidrográfica do Rio São Francisco, no Estado de Minas Gerais. Situa-se na região do Cerrado, a qual tem sofrido uma desmatamento desordenada das espécies nativas, prática que favorece a sobre-erosão do solo e o consequente assoreamento do sistema. É um lago artificial de grande dimensão, com cerca de 1050 Km<sup>2</sup> de área inundada alimentada e volume máximo na ordem de 15,3 milhões de m<sup>3</sup>, extensão do eixo principal de 150 Km e profundidade média de 16,8 m. As águas do reservatório de Três Marias são oriundas do Rio São Francisco e de importantes tributários (Fig. 2.2), como os Rios São Vicente, Paraopeba, Extrema, Sucuriú, Indaiá, Ribeirão do Boi e Borrachudo (Moreno, 1987; Fonseca *et al.*, 2007).

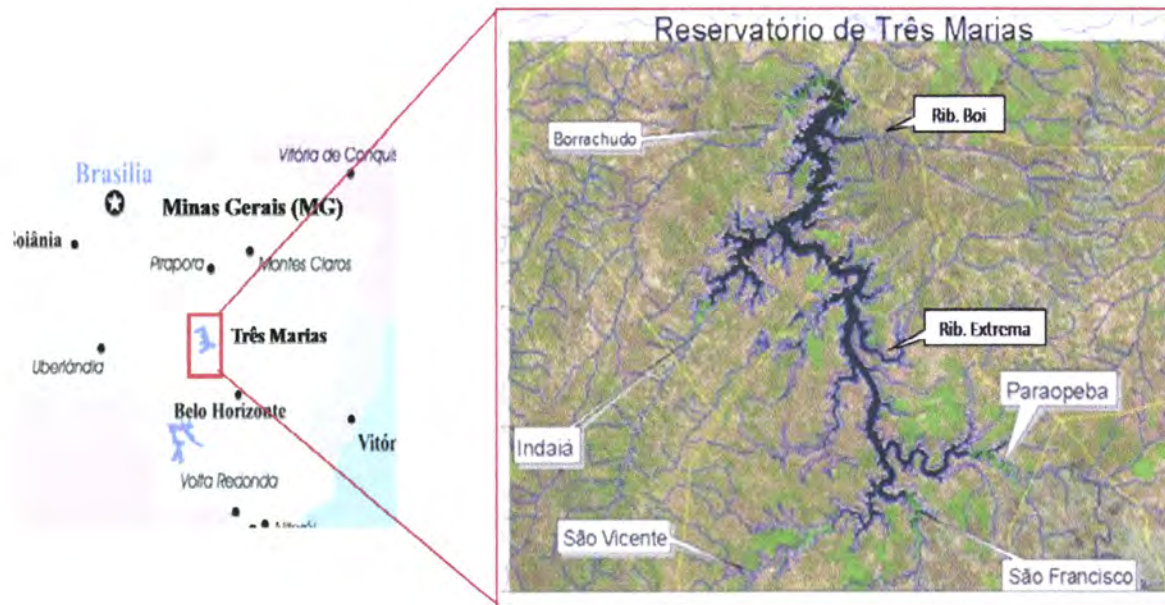
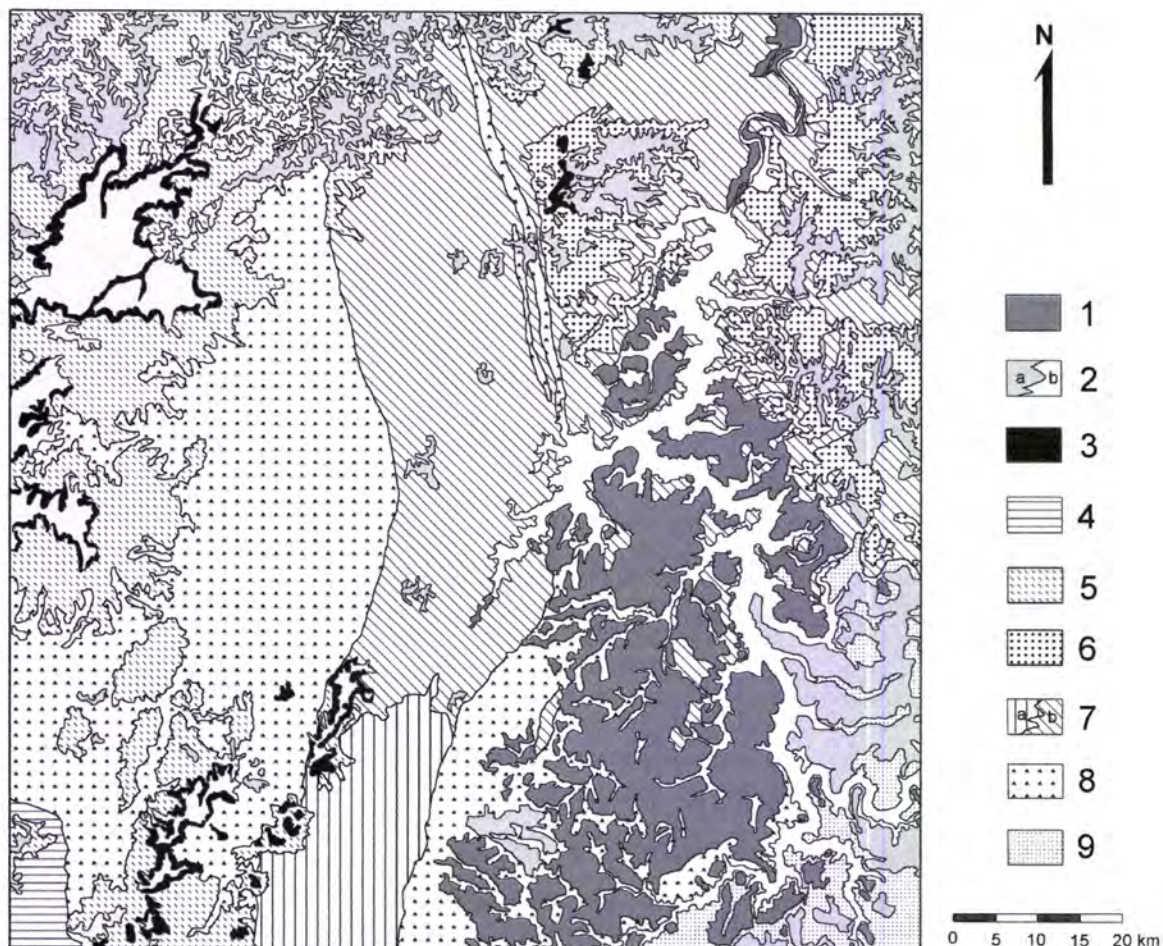


Fig. 2.2 – Sistema hidrológico do reservatório de Três Marias.



A região de Três Marias tem um clima tropical de savana (tipo Aw, segundo a classificação de Köppen<sup>3</sup>) caracterizado por invernos severamente secos e verões chuvosos, com uma precipitação média anual perto de 1200 – 1300 mm e temperatura média anual de 21,9 °C, com oscilações de temperatura de amplitude inferior a 5 °C na maioria dos casos (Moreno, 1987; Fonseca *et al.*, 2007).



**Fig. 2.3** – Enquadramento geológico de Três Marias (Adaptado de Fonseca *et al.*, 2007).  
**Legenda:** 1 – Aluvião; 2 – Terraços, 2a – Sedimentos Arenosos, 2b – Laterito; 3 – Formação Mata da Corda; 4 – Arenitos (Grupo Areado); 5 – Sedimentos Detríticos/Carbonatados; 6 – Arenitos impuros; 7a – Siltitos e Argilitos, 7b – Siltitos e Arcóseos; 8 – Siltitos Laminados e Argilitos; 9 – Argilitos e Siltitos.

<sup>3</sup> **Classificação Climática de Köppen:** é representada por um conjunto de letras, A – clima húmido e quente, temperatura do mês mais frio maior que 18 °C, w – seca no inverno (Curi, 1993).

A geologia enquadrante é dominada pela Formação de Três Marias pertencente ao grupo da “Série Bambuí”. É constituída por rochas maioritariamente sedimentares detríticas<sup>4</sup> do tipo siltitos micáceos, argilosos e com cimento calcário, arcoses, argilitos ferruginosos e calcários metamorfozados. Mineralogicamente estas formações detríticas são dominadas por quartzo, feldspato e moscovite e, em menor quantidade, por plagioclases, minerais argilosos e por uma associação variada de minerais pesados constituídos por óxidos de ferro, turmalina, zircão, epídoto e granadas. No sector Oeste (Fig. 2.3) afloram extensas faixas de depósitos aluvionares<sup>5</sup>, estando ainda este sector sob influência da Formação da Mata da Corda, que deverá contribuir para a entrada de sequência de rochas intrusivas e extrusivas constituídas por lavas afaníticas ou porfíricas, basanitos vesiculares, tufos vulcânicos, cinzas e brechas vulcânicas, pertencentes à família das rochas kamafugíticas. Esta família compreende rochas vulcânicas alcalinas de natureza ultrabásica e ultrapotássica, sendo constituídas por olivina-Mg e flogopite, imersos em matriz formada por olivina, diópsido, perovskite, richterite, apatite, melilite e zeólitos. São rochas com deficiência em sílica e alumínio e ricas em MgO, K<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub> (Fonseca *et al.*, 2006; Fonseca *et al.*, 2007).

Embora na bacia de drenagem afluam extensas manchas de várias classes de solos como os Argilossos, os Cambissolos háplicos e os Neossolos Litólicos, os solos com maior influência na sedimentação da albufeira pertencem ao grupo dos Latossolos vermelhos distróficos e vermelho-amarelos distróficos<sup>6</sup>. Estes são solos profundos e normalmente muito espessos, bem drenados e muito lixiviados, com teores de argila médios a elevados e com teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferiores a 7% ou entre 7 e 11%, respectivamente, sendo frequentemente protegidos por uma espessa crosta laterítica<sup>7</sup> (Curi, 1993; Fonseca *et al.*, 2006; Fonseca *et al.*, 2007).

---

<sup>4</sup> Relativo a depósito sedimentar de material produzido pela desintegração e/ou decomposição de rochas, capaz de ser transportado do seu local de origem e depositado (Curi, 1993).

<sup>5</sup> Depósitos de materiais detríticos transportados por água corrente (Curi, 1993).

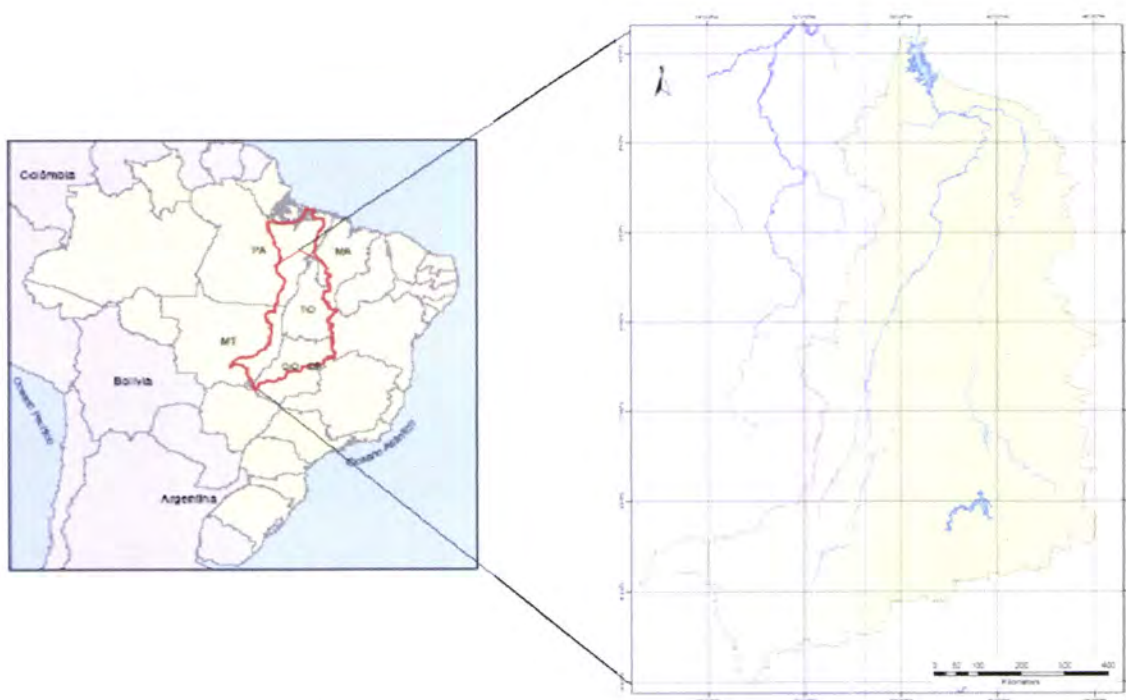
<sup>6</sup> Pouco fértil; dessaturado (Curi, 1993).

<sup>7</sup> Com elevada percentagem de óxidos; material rico em óxidos de ferro, pobre em húmus, que endurece irreversivelmente quando exposto ao ar (Curi, 1993).



## 2.2. Albufeira de Tucuruí

A albufeira de Tucuruí é o 2º maior reservatório, em área de superfície inundada, do Brasil e pertence ao grupo das grandes barragens, classificação dada pela Comissão Mundial de Barragens (CMB). A região de influência do lago localiza-se no Estado do Pará, encontrando-se na floresta tropical amazônica, e abrange uma área inundada de 2850 km<sup>2</sup>, comporta um volume de cerca de 50,8 milhões m<sup>3</sup>, com um comprimento de cerca de 170 km ao longo do eixo principal e largura máxima de 40 km sendo a profundidade média de 17,3 m. A bacia de contribuição de Tucuruí (Fig. 2.4) está inserida na bacia hidrográfica formada pelo Rio Tocantins, que percorre 2500 km desde o planalto central brasileiro, com o seu principal afluente, o Rio Araguaia que é considerado como sendo da mesma importância no conjunto geral da bacia (CMB, 1999; Hernandez e Theodoro, 2006; Theodoro *et al.*, 2007).



**Fig. 2.4** – Localização da bacia de contribuição do reservatório de Tucuruí (adaptado de Hernandez e Theodoro, 2006)

O clima é tropical húmido, com temperatura média anual de 26 °C, e dois períodos climáticos bem definidos, o das chuvas, de Outubro a Abril (quando ocorre mais de 90% da precipitação), e o da seca, de Maio a Setembro, com baixa humidade relativa. A precipitação média na região hidrográfica Tocantins-Araguaia é da ordem de 1869 mm/ano, chegando a 2565 mm no litoral do Pará (CMB, 1999; Hernandez e Theodoro, 2006). A temperatura e a precipitação são mais elevadas do que em Três Marias, durante todo o ano, o que condiciona maiores taxas de lixiviação das partículas finas dos solos e dos elementos solúveis da bacia, os quais se concentram no fundo do reservatório e na coluna de água.

O enquadramento geológico de Tucuruí apresenta uma maior diversidade geológica na área de alimentação da bacia de drenagem. Possui uma grande diversidade de rochas que pertencem aos três grupos principais, metamórficas<sup>8</sup>, ígneas<sup>9</sup> e sedimentares e, em cada grupo, com distinta textura, mineralogia geoquímica e idade. As mais antigas, com idades que oscilam entre os 542 MA e os 4000 MA são as metamórficas, sendo as mais recentes as sedimentares (CMB, 1999).

O reservatório está situado na zona de contacto entre as rochas cristalinas do Complexo Xingú (margem esquerda) e rochas metamórficas de baixo grau, do Grupo Tocantins (margem esquerda, leito do rio e margem direita) (CMB, 1999), como se pode observar na figura 2.5.

Sinteticamente, e segundo Hernandez e Theodoro (2006) e Theodoro *et al.* (2007), podemos descrever a litologia dos três grupos como:

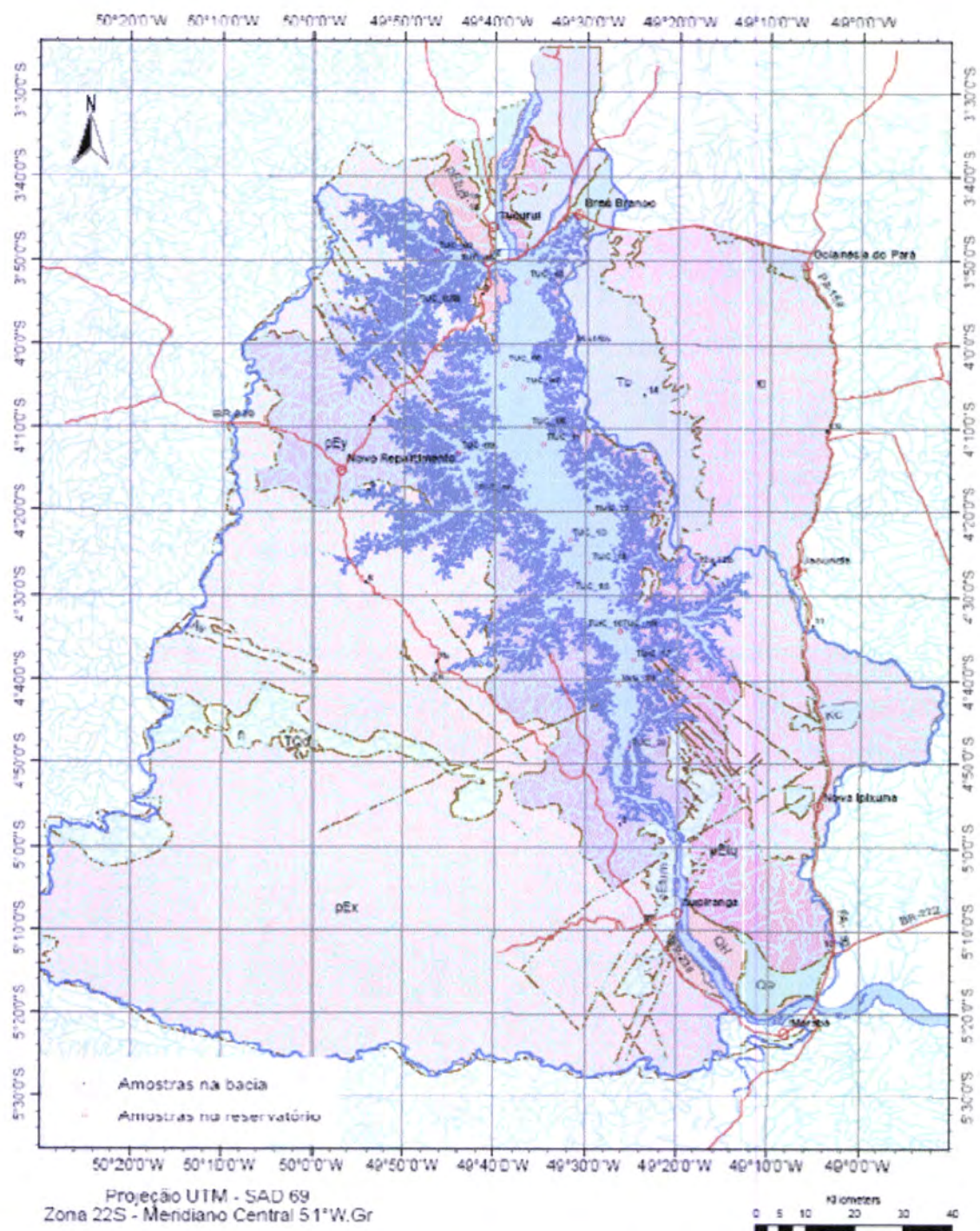
1. Rochas Sedimentares (Cretácico: Ki/Kc – Quaternário: QP/QH/TQdl): arenitos-Fe, siltitos-Fe, xistos, coberturas lateríticas, aluviões;
2. Rochas Ígneas (Precâmbrio inferior: pEy): rochas graníticas, basaltos;
3. Rochas Metamórficas (Precâmbrio: pEtq/pEtum/pEtuB – Arqueano: pEx/n/Av): xistos, quartzitos, filitos, anfíbolitos, gnaisses, ortognaisses.

---

<sup>8</sup> Formaram-se por recristalização parcial ou total, formando-se novos minerais e novas texturas sem ocorrer fusão da rocha, em resposta a mudanças de temperatura, pressão e/ou ambiente químico em profundidade (Curi, 1993).

<sup>9</sup> Produzidas pela solidificação do magma (Curi, 1993).





**Fig. 2.5** – Mapa geológico da área de influência do reservatório de Tucuruí (adaptado de Hernandez e Theodoro, 2006).

Os solos existentes na região da albufeira de Tucuruí são ácidos e apresentam baixa fertilidade natural (pobres em nutrientes). Os principais tipos de solos, que dominam quase totalmente na região, são os Podzólicos Vermelho-Amarelos, Latossolos Vermelho-Amarelos e Latossolos Amarelos. Os Podzólicos Vermelho-Amarelo localizam-



se, principalmente, na margem esquerda do reservatório, ocupando mais de 60% da área de influência, e apesar de algumas restrições apresentam condições favoráveis para actividades agrícolas. Os Latossolos Vermelho-Amarelos e Amarelos representam cerca de 25% da área e localizam-se, principalmente, na margem direita do reservatório; são pobres em nutrientes, mas podem ser utilizados para fins agrícolas, quando adubados e correctamente preparados (CMB, 1999).

Uma das particularidades da albufeira de Tucuruí, que vai influenciar todo o comportamento químico do sistema, é que não existiu desflorestação antes do enchimento do reservatório evidenciando, mesmo ao fim de 25 anos de existência, grandes troncos de árvores nativas da floresta amazónica que no período seco ficam a descoberto (Fig. 2.6). A inundação de grandes áreas de floresta tem como consequências elevados teores de matéria orgânica com diferentes taxas de decomposição na coluna de água que origina uma diminuição do oxigénio dissolvido nas camadas mais profundas do reservatório, e a produção e libertação de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para a atmosfera (CMB, 1999).



**Fig. 2.6** – Floresta inundada aquando da construção da barragem.

### 3. Metodologia Experimental

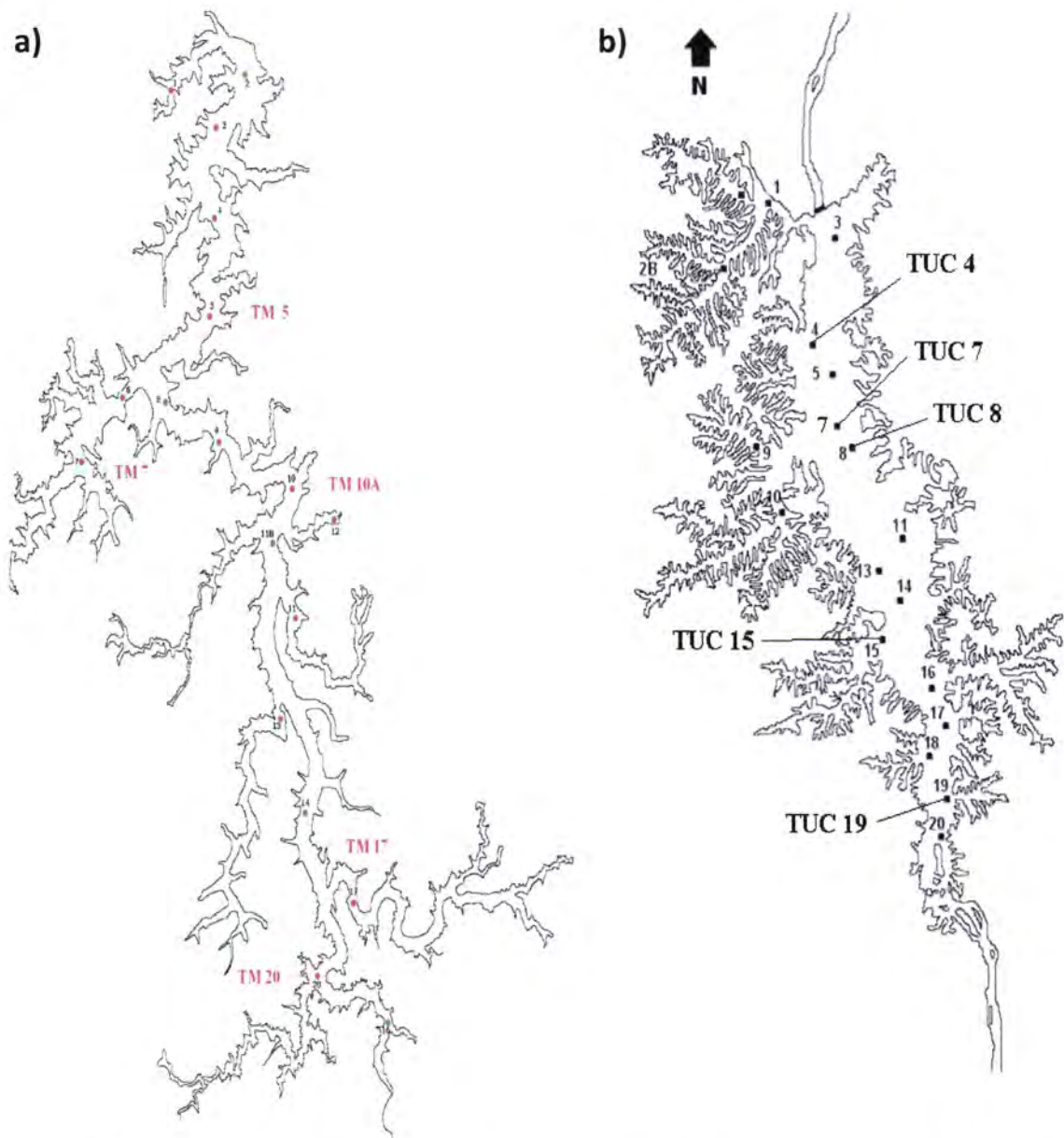
A escolha da metodologia experimental utilizada para a realização deste trabalho baseou-se, fundamentalmente, nos métodos tradicionalmente utilizados para a análise de solos. No entanto, constatou-se que dadas as características muito particulares deste tipo de amostras (sedimentos), que apresentam diferenças muito significativas em relação a um solo, todos os métodos a utilizar deveriam ser adaptados de acordo, fundamentalmente, com a textura e composição mineralógica do material, deixando de ter sentido a aplicação directa dos métodos rotineiramente usados nos laboratórios de solos (Fonseca, 2002).

#### 3.1. Amostragem e Preparação das Amostras

A amostragem é um procedimento definido pelo qual é recolhida uma parte de uma substância, material ou produto, que proporcione uma amostra representativa do todo para ensaio ou calibração. Em certos casos a amostra pode ser determinada pela disponibilidade (NP EN ISO/IEC 17025, 2000). Um exemplo disso é o que se passa neste trabalho pois as albufeiras em estudo são de grandes dimensões.

A estratégia de amostragem utilizada em ambas as albufeiras foi planeada de modo a garantir a representatividade das amostras sendo que as estações de amostragem foram seleccionadas, não só pela distância a que se encontravam do paredão da barragem mas, também, pela sua posição em relação às linhas de água que alimentam as albufeiras, de forma a perceber-se a contribuição sedimentológica de cada. Na albufeira de Três Marias foram uniformemente distribuídas 18 estações (Fig. 3.1a) e a campanha de amostragem realizada em Novembro de 2005 enquanto que em Tucuruí distribuíram-se 20 estações (Fig. 3.1b), tendo sido realizada a campanha de amostragem em Novembro de 2006.





**3.1 – Pontos de amostragem utilizados no estudo dos sedimentos das albufeiras**  
 a) Três Marias, b) Tucuruí

No entanto, para este estudo foram seleccionados apenas 10 amostras de entre as recolhidas previamente, sendo 5 pertencentes à albufeira de Três Marias e 5 à albufeira de Tucuruí. A selecção destas amostras foi feita de forma a ter-se uma distribuição homogénea, tendo em consideração as entradas das linhas de água e com base na textura apresentada por cada uma das amostras para que exista homogeneidade dentro do próprio grupo de amostras. A classificação textural constitui a primeira etapa da caracterização e identificação dos diferentes tipos sedimentares presentes num meio e em relação à qual grande parte dos outros parâmetros físicos e químicos estão

relacionados, servindo geralmente de base para a escolha de um certo número de amostras representativas das diversas características morfológicas do referido meio (Fonseca, 2002).

Cada ponto amostrado está assinalado na figura 3.1 e teve as coordenadas geográficas definidas por um equipamento GPS-45 Garmin através de geoposicionamento por satélite, sendo apresentadas na tabela 3.1 as coordenadas e a profundidade a que os sedimentos utilizados neste trabalho foram recolhidos.

**Tabela 3.1** – Estações de amostragem, respectivas coordenadas e profundidade, dos sedimentos estudados.

Estação de Amostragem	Coordenadas	Profundidade (m)
<b>TM 5</b>	18°21'42" S 45°17'33" W	46
<b>TM 7</b>	18°30'41" S 45°26'17" W	27,1
<b>TM 10 A</b>	18°31'59" S 45°13'12" W	39,7
<b>TM 17</b>	18°49'37" S 45°08'57" W	21,1
<b>TM 20</b>	18°52'30" S 45°11'19" W	14
<b>TUC 4</b>	3°57'26" S 49°38'17" W	13
<b>TUC 7</b>	4°5'10" S 49°37'0" W	50
<b>TUC 8</b>	4°9'58" S 49°36'18" W	45
<b>TUC 15</b>	4°29'42" S 49°31'26" W	11,5
<b>TUC 19</b>	4°44'35" S 49°25'7" W	0

Os sedimentos foram colhidos com o auxílio de um amostrador superficial pontual, concretamente uma draga de Ekman (Fig. 3.2), que por se tratar de um equipamento leve pode ser utilizado em embarcações pequenas preso a um guincho desmultiplicador e que permite rapidez entre amostragens. É um equipamento em formato de caixa que



desce ao fundo com as tampas superiores, e também as duas mandíbulas em forma de segmento de cilindro, abertas. Assim que o equipamento toca no fundo é libertada a tensão que prende o travão na parte superior do equipamento e as mandíbulas são impulsionadas por duas potentes molas de aço, para além das tampas superiores serem fechadas. Uma das vantagens deste amostrador é que a superfície de interface água-sedimento é preservada e assim pode ser observada e sub-amostrada (Figueiredo e Brehm, 2000). As amostras foram recolhidas em quantidades que permitissem assegurar, não só a realização das análises pretendidas, como a confirmação futura das mesmas, e armazenadas em sacos de polietileno devidamente identificados e mantidos à temperatura ambiente.



**Fig. 3.2 - Draga de Ekman.**

A preparação das amostras foi feita nos Laboratórios do Departamento de Geociências da Universidade de Évora. As amostras, colocadas em tabuleiros e homogeneizadas, foram secas em estufas a cerca de 40°C. Para a realização de todas as análises químicas foi retirada uma sub-amostra significativa e homogénea de cada amostra que foi moída manualmente através de almofariz e pilão de borracha, de forma a preservar a textura original dos sedimentos, crivada a 2 mm e acondicionada em sacos de polietileno devidamente referenciados.

## 3.2. Análise Granulométrica

As análises granulométricas realizadas nos sedimentos das albufeiras basearam-se na determinação das fracções granulométricas que definem uma classe textural – areia, silte e argila (Pettijohn, 1975; Fonseca, 2002; Dias, 2004). O procedimento da análise mecânica a que as amostras foram sujeitas constou dos seguintes passos:

1. homogeneização da amostra total seca, quarteamento e recolha de uma quantidade significativa de amostra (a “olho nú”);
2. destruição da matéria orgânica através da adição de solução de peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) a 6%, com agitação manual ocasional. Aumento gradual da concentração da solução de reagente para intensificar a reacção exotérmica (Fig. 3.3);



**Fig. 3.3** – Destruição da matéria orgânica com peróxido de hidrogénio.

3. separação das fracções grosseira ( $> 2$  mm), arenosa ( $63 \mu\text{m} - 2$  mm) e silto-argilosa ( $< 63 \mu\text{m}$ ) por crivagem por via húmida (Norma LNEC E-239, 1970; Fonseca, 2002);
4. as fracções grosseira ( $> 2$  mm) e arenosa ( $63 \mu\text{m} - 2$  mm), das amostras que apresentarem uma quantidade significativa, foram submetidas a secagem em estufa, a  $105^\circ\text{C}$ , e pesagem após estabilização da temperatura em exsiccador. Seguiu-se crivagem em agitador mecânico através de uma série de crivos ASTM ordenados segundo a escala de Udden-Wentworth de  $\frac{1}{2}$  em  $\frac{1}{2} \phi$ , com malhas entre 2 mm e 0,063 mm, pesagem e determinação da percentagem do



material retido em relação à massa total da amostra (Norma LNEC E-239, 1970; Fonseca, 2002; Dias, 2004);

5. a fracção silto-argilosa ( $< 63 \mu\text{m}$ ) foi lavada, várias vezes, com água destilada enquanto secava em banho de areia, a temperaturas inferiores a  $50^{\circ}\text{C}$ , para remover algum excesso de peróxido de hidrogénio utilizado para a destruição da matéria orgânica. Após a secagem total das amostras estas foram pesadas e armazenadas em sacos de polietileno identificados para posterior análise.

De referir que optou-se por ter o peso seco das amostras apenas no final do procedimento da análise mecânica uma vez que os sedimentos estudados apresentam características muito particulares, com granulometria muito fina e agregação irreversível após aquecimento elevado ( $105^{\circ}\text{C}$ ), tal como observado por Fonseca (2002). Para além disto, a fracção dominante em quase todas as amostras é a que contém partículas de dimensão argilosa que podem tornar-se estruturalmente alteradas quando sujeitas a tais temperaturas.

A análise da fracção silto-argilosa foi efectuada no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Pesaram-se 0,08 g de cada amostra homogeneizada, adicionando-se de seguida 30 mL de água desionizada e 5 gotas de hexametáfosfato de sódio 0,1N (Norma LNEC E-196, 1966), de forma a assegurar a separação de partículas individuais. Para tal foram, ainda, realizados 3 minutos de dispersão em ultrasons antes de se adicionar cerca de 600 mL de água desionizada à amostra. A distribuição granulométrica dos elementos da fracção foi realizada num analisador de tamanho de partículas baseado na difracção de um feixe de raios laser (Mastersizer 2000E, da Malvern Instruments – Fig. 3.4) equipado com uma unidade de dispersão de amostra (Hydro MU) e equipamento informático com software apropriado, na gama compreendida entre 2000 e  $0,1 \mu\text{m}$ .



**Fig. 3.4** – Analisador de partículas Mastersizer 2000E.

Este método granulométrico, que mais correctamente se designa por LALLS – Low Angle Laser Light Scattering, baseia-se no princípio de que o ângulo de difracção é inversamente proporcional à dimensão da partícula. No funcionamento deste equipamento (Fig. 3.4), um laser de He-Ne produz um feixe de luz monocromática com comprimento de onda  $\lambda=0,63\mu\text{m}$ , o qual ilumina um célula de medida onde se encontra o fluído com as partículas. A luz incidente é difractada pelas partículas, gerando-se um padrão de difracção estável, independente do movimento das partículas. Este padrão de difracção é focado, por uma lente focalizadora, para um detector fotoeléctrico constituído por um conjunto (16 ou 32) de detectores individuais de silicon foto-sensitivo. Produz-se, deste modo, um sinal proporcional à intensidade da luz incidente, o qual, após ser amplificado por um tubo fotomultiplicador, é transmitido a um computador que regista o padrão de difracção e realiza as integrações necessárias (Dias, 2004; Pansu e Gautheyrou, 2006).

### 3.3. Caracterização dos Minerais Argilosos

A preparação das amostras para identificação e caracterização dos minerais argilosos, por difracção de raio-X, não seguiu uma norma pré-definida devido à particularidade dos sedimentos. Os procedimentos utilizados foram adaptados às características das próprias amostras e resultam da compilação de vários métodos sendo que se pretendeu seguir um único procedimento, comum a todos os sedimentos para permitir a sua comparação.

Assim, o tratamento prévio do material para posterior análise difractométrica realizou-se segundo processos sequenciais, relativamente complexos e morosos:

1. **Destruição da matéria orgânica:** a presença de compostos orgânicos em teores significativos pode provocar interferências nos difractogramas de raio-X originando bandas de difracção que, por vezes, “mascaram” picos correspondentes a minerais argilosos (Poppe *et al.*, 2001; Fonseca, 2002). A remoção da matéria orgânica fez-se através da adição de pequenas quantidades de solução de peróxido de hidrogénio (6%) às amostras, de forma a não provocar um sobreaquecimento das mesmas que pode resultar em eventuais modificações nos minerais argilosos (Moore e Reynolds, 1997; Fonseca, 2002). Para além disto, existe ainda o perigo do agente oxidante destruir a estrutura de minerais de ferro e solubilizar óxidos de manganês (Poppe *et al.*, 2001; Fonseca, 2002).
2. **Separação da fracção argilosa:** a separação da fracção < 2 µm teve como objectivo eliminar o maior número possível de minerais não argilosos (quartzo, feldspato, óxidos de ferro e alumínio, carbonatos), dado que o grupo de minerais em estudo se concentra predominantemente na fracção mais fina. Esta separação iniciou-se com uma crivagem do material, por via húmida, através de um crivo de malha de 63 µm. A separação da fracção argilosa (< 2 µm) foi baseada na Lei de Stokes aplicada à sedimentação de partículas por centrifugação, tendo sido calculados a velocidade e o tempo de rotação (750 rpm – 3’18”) mediante as características da centrífuga utilizada e da



quantidade de suspensão nos tubos (Moore e Reynolds, 1997; Poppe *et al.*, 2001; Fonseca, 2002; Pansu e Gautheyrou, 2006). Executaram-se 3 ciclos sucessivos de centrifugação, sempre antecedidos de dispersão da amostra em ultrasons para anular a tendência que os minerais de argila apresentam para flocular, procedendo-se à recolha do sobrenadante. Esta fracção foi, então, seca em banho de areia a temperatura inferior a 50°C e armazenada em frascos de poliestireno devidamente identificados.

3. **Preparação das lâminas:** a fracção argilosa de cada amostra foi utilizada na preparação de agregados orientados, montados sobre lâminas de vidro (45 x 45 mm). Cada amostra foi sujeita a três tipos de tratamento, cada um deles em lâminas diferentes, antes da difracção de raio-X:
  - a) **Secagem à temperatura ambiente;**
  - b) **Glicolação:** exposição das amostras ao vapor de etilenoglicol, previamente colocado num exsiccador à temperatura de 60°C, durante a noite (Poppe *et al.*, 2001);
  - c) **Queima:** amostras colocadas numa mufla a 550°C durante 4 horas (Poppe *et al.*, 2001; Pansu e Gautheyrou, 2006).

Os difractogramas das amostras em estudo foram obtidos, após optimização das condições experimentais, utilizando um difractómetro da Bruker AXS D8 Advance (Fig. 3.5), operando a 40 kV e 30 mA, com fendas 0.6 mm e um ânodo de cobre ( $\lambda = 0.1540619$  nm) como fonte de raios-X. As condições de operação são introduzidas através do programa informático DIFFRAC<sup>plus</sup> e consistem num incremento angular de 0.02° entre 2° e 50° (amostras secas à temperatura ambiente e glicoladas) e entre 2° e 30° (amostras queimadas) e um tempo de incremento de 1,25 segundos.





Fig. 3.5 - Difractómetro da Bruker AXS D8 Advance.

### 3.4. Determinação dos Elementos Maiores

Para o estudo geoquímico dos elementos maiores foi feita a determinação dos seus óxidos ( $\text{SiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) sendo necessário moer uma quantidade representativa de cada amostra em moínho de argolas em ágata. Estas análises foram realizadas no Activation Laboratories Ltd (Actlab), Ontario, Canadá, tendo-se utilizado na determinação de todos os elementos o método de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivo (ICP-AES). Esta é uma técnica multi-elemento capaz de determinar 40 a 70 elementos, com limites de detecção muito baixos (ppm a sub-ppb) em qualquer tipo de material ou substância em solução. A maioria dos elementos constituintes das rochas, assim como, alguns elementos traço importantes podem ser determinados simultaneamente e com melhor sensibilidade do que com fluorescência de raios-X (Actlabs, 2006).

O método de espectrometria de emissão com plasma indutivo tem subjacente o fenómeno de excitação de átomos ou iões livres no estado gasoso e a consequente emissão de radiação electromagnética, ocasionada pelo retorno das espécies excitadas ao seu estado de mais baixa energia, o estado fundamental. Como fonte de energia para a nebulização, dissolvatação/vaporização, atomização e excitação/emissão das amostras é utilizado um plasma de argon excitado com rádio frequência ( $\approx 8000^{\circ}\text{K}$ ). No entanto, é necessário fazer um tratamento prévio das amostras que neste caso envolveu uma técnica agressiva de fusão. O material é misturado com um fluxo de metaborato e tetraborato de lítio e fundido num forno indutivo, sendo a substância resultante rapidamente digerida com uma solução de ácido nítrico a 5%. A fusão garante que toda a amostra é dissolvida e é apenas com este ataque que os óxidos maioritários, incluindo  $\text{SiO}_2$ , são extraídos (Actlabs, 2006).

### 3.5. Determinação do pH

A determinação do potencial hidrogeniónico das amostras foi efectuada através de medição directa utilizando um potenciómetro WTW – Serie inolab pH/cond. 720 devidamente calibrado (WTW, 2004) e um eléctrodo combinado de pH. Para tal, foi preparada uma solução aquosa em que se pesou 10 g de amostra e se juntou 25 mL de água destilada (razão 1:2,5 m/v). A suspensão esteve em equilíbrio durante 1 hora com agitação manual em intervalos de 5 a 10 minutos tendo-se procedido à leitura do pH sem agitação e após a estabilização do valor determinado (Fonseca, 2002; Pansu e Gautheyrou, 2006). O pH assim determinado dá-nos o valor da acidez actual, através da medição da actividade dos catiões  $\text{H}_3\text{O}^+$  presentes na solução (McLean, 1982; Santos, 1996; Fonseca, 2002; Varennes, 2003).

### 3.6. Matéria Orgânica

Devido à dificuldade que existe em determinar directamente o teor de matéria orgânica, este processo consiste na estimação deste valor através da medição do teor de carbono orgânico presente nas amostras e sua conversão, utilizando um factor apropriado (Norma LNEC E-201,1967; Pansu e Gautheyrou, 2006; INIAP), em teor de matéria orgânica. Para tal recorreu-se a um dos métodos de combustão seca (análise elementar) baseado na conversão das diferentes formas de carbono numa única forma simples e fácil de quantificar: CO<sub>2</sub>. Graças ao melhoramento dos equipamentos para este tipo de análise tornou-se possível a realização de análises repetitivas em que se determinam simultaneamente C, H, N e S e que combinam precisão, rapidez e automação. Este método é o objecto da norma internacional NF ISO 10694 (1995) para a análise de carbono orgânico (COrg) e total (CT) em solos (Pansu e Gautheyrou, 2006; INIAP).

No entanto, com este método obtêm-se o valor de CT visto que ocorre a oxidação térmica do COrg e a decomposição térmica do carbono inorgânico (CInorg) mineral, pelo que é necessário proceder à remoção do CInorg antes da determinação do COrg (Bisutti *et al.*, 2004). Como o CInorg resulta da presença de carbonatos e bicarbonatos, principalmente na forma de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), é necessário destruí-los recorrendo a um tratamento ácido (Bisutti *et al.*, 2004; Pansu e Gautheyrou, 2006; Tung e Tanner, 2003). Geralmente, o ácido utilizado para estimar a quantidade de carbonatos em solos é o ácido clorídrico (HCl - 10%), visto que reage quantitativamente com todos os carbonatos presentes, mas também afecta a matéria orgânica e liberta CO<sub>2</sub>, afectando o carbono na fase orgânica, o que pode originar resultados erróneos (Bisutti *et al.*, 2004).

Assim, foi realizado um teste rápido adicionando ácido clorídrico a 10% a algumas amostras não se verificando qualquer efervescência característica da presença de carbonatos. Para além disto, Pansu e Gautheyrou (2006) referem que para amostras que não contêm carbonatos ou que não foram impregnadas com calcários pode-se considerar que CT = Corg (CInorg = 0). Como se pode verificar através da determinação



de CaO, as amostras estudadas podem ser classificadas como não calcárias pelo que os valores de carbono obtidos por análise elementar são considerados Corg.

A análise elementar foi realizada num analisador elementar da Eurovector modelo EuroEA3000, tendo-se utilizado como gás de arraste hélio 4.6 (99.996%). As amostras foram pesadas (8-12 mg) numa microbalança Sartorius modelo M2P tendo sido colocadas em cápsulas de estanho (5 x 9 mm) para análise de (CHNS). Estas cápsulas são fechadas e colocadas no amostrador automático do aparelho dando-se a combustão num reactor a 1020°C. A amostra e a cápsula derretem e o estanho promove uma reacção violenta (combustão flash) numa atmosfera temporariamente enriquecida com oxigénio. A combustão produz CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> que são transportados pelo gás de arraste, a fluxo constante, e que passam através de uma coluna de quartzo cheia com um catalisador de oxidação (óxido de tungsténio) e cobre reduzido, mantidos a 1020°C. A esta temperatura o óxido de azoto é reduzido a N<sub>2</sub>. O N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> são arrastados pelo hélio, separados numa coluna cromatográfica e quantificados com um detector TCD (Thermal Conductivity Detector) (Pimmel e Claypool, 2001).

A análise de cada amostra é feita em triplicado utilizando-se em cada série de determinações uma substância de referência, que serve de padrão para o cálculo das quantidades dos elementos na amostra. Para a determinação de (CHNS) a substância de referência utilizada foi a sulfanilamida (41,84% de C) sendo os cálculos das quantidades dos elementos nas amostras efectuados pelo programa de controlo do aparelho, Callidus v.2E2, e apresentados como percentagem do peso.

## 3.7. Fósforo

Os métodos para a determinação do fósforo (P) nos solos, as suas várias formas e disponibilidade para as plantas, têm sido essenciais no desenvolvimento de princípios e conhecimentos quer da natureza quer do comportamento do P nos solos. Como existem muitos métodos, a selecção do método apropriado exige um conhecimento claro dos objectivos pretendidos com a medição do P (Olsen e Sommers, 1982).

A maioria das determinações do P em solos tem duas fases distintas: primeiro, a preparação de uma solução contendo o P da amostra ou parte dele, e segundo, a determinação quantitativa do P nessa solução. Mais uma vez procedeu-se à adaptação e utilização de métodos existentes para aplicação em solos, visto pretender aplicar-se os sedimentos a solos.

### 3.7.1. Métodos de extracção

#### a) Fósforo Disponível

Os métodos para a determinação do P disponível num contexto agronómico nunca medem a quantidade de P disponível para uma colheita, mas sim o P do solo que, de alguma forma, está relacionado com a quantidade de P disponível para as plantas (Tiessen e Moir, 1993). Na Europa o método usado baseia-se na extracção utilizando lactato de amónio, descrito por Égner *et al.* em 1960, e espera-se que este extractante simule a acção das raízes das plantas (Tiessen e Moir, 1993; Sims, 2000; Varennes, 2003; Pansu e Gautheyrou, 2006).

O método referido, e designado de Égner-Riehm, é frequentemente utilizado nos laboratórios oficiais do nosso país (INIAP) pelo que foi o método adoptado no presente trabalho. Consiste na extracção do P por meio de uma solução de lactato de amónio 0,1M e ácido acético 0,4M tamponizada a pH entre 3,65 e 3,75, com agitação constante durante duas horas (LQARS, 1977). O procedimento completo é apresentado no anexo A.1, tendo cada amostra sido extraída em duplicado.

## b) Fósforo Orgânico

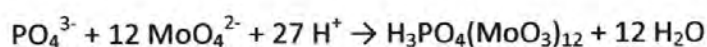
O estudo do fósforo orgânico (Porg) é extremamente complexo devido à diversidade de formas orgânicas existentes e às permanentes transformações ocorridas sob a influência de microrganismos (Pansu e Gautheyrou, 2006). Como tal, optou-se por utilizar um método relativamente simples e prático que fornece uma estimativa do fósforo orgânico total.

Foi utilizado o método da ignição apresentado por Saunders e Williams, em 1955, e modificado por Walker e Adams, em 1958, em que o Porg é convertido em P inorgânico por calcinação e estimado através da diferença entre o P extraído, com uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, de uma amostra calcinada a 550°C e uma amostra não calcinada (Olsen e Sommers, 1982; O'Halloran, 1993; Gatiboni, 2003; Pansu e Gautheyrou, 2006). Pormenores acerca deste procedimento são apresentados no anexo A.2, tendo cada amostra sido extraída em duplicado.

### 3.7.2. Determinação do Fósforo por Espectrocolorimetria

Para a determinação e quantificação do fósforo nos diferentes extractos recorreu-se a um dos métodos colorimétricos mais sensíveis e amplamente utilizado, quer em extractos de solos contendo pequenas quantidades de P (Olsen e Sommers, 1982) quer em águas (Grennberg *et al.*, 1998). Este método, conhecido como método do ácido ascórbico ou método do azul de molibdénio, foi desenvolvido por Murphy e Riley em 1962 e é apropriado para a determinação de ortofosfatos nas soluções de digestão e extracção utilizadas (O'Halloran, 1993).

A reacção baseia-se na condensação dos iões ortofosfato com molibdato de amónio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5M) com formação de ácido molibdofosfórico, segundo a equação:





que, por redução (estado de oxidação +6 para +5) produz um complexo de coloração azul (Fig. 3.6) cuja intensidade varia consoante a concentração de P presente na solução (Hesse, 1971; Olsen e Sommers, 1982; Sharpley, 2000; Pansu e Gautheyrou, 2006).



Fig. 3.6 – Determinação do fósforo por colorimetria.

Dos muitos agentes redutores disponíveis, o ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) tornou-se o mais utilizado por formar um complexo reduzido de cor azul estável por muito tempo (até 24 horas) (Hesse, 1971). No entanto, a reacção de redução com ácido ascórbico é relativamente lenta mas pode-se aumentar a velocidade adicionando antimónio tartarato de potássio ( $KSbOC_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ ) como catalisador, desenvolvendo-se a coloração em apenas 10 minutos à temperatura ambiente (Sharpley, 2000).

Então, a 10 mL do extracto são adicionados 5 mL da mistura dos reagentes referidos (molibdato de amónio + ácido ascórbico + antimónio tartarato de potássio +  $H_2SO_4$ ) e 10 mL de água destilada, sendo a quantificação efectuada através da leitura da absorvência, após 30 minutos, utilizando um espectrómetro de absorção molecular UV/Visível da marca UNICAM a funcionar num comprimento de onda de 890 nm e com cuvetes de 1 cm de largura.

Previamente foi elaborada uma recta de calibração entre 0 e 1,0 mg/L de  $PO_4^{3-}P$  utilizando como padrão uma solução de  $KH_2PO_4$ . Todo o procedimento efectuado está descrito detalhadamente no anexo A.3, tendo cada extracto sido lido em triplicado.

### 3.8. Fraccionamento do Fósforo

Para se perceber melhor a dinâmica do fósforo é necessário conhecer as diferentes fracções do elemento mediante a utilização sequencial de diferentes soluções extractoras. O conhecimento da natureza e da distribuição dessas fracções pode fornecer informações importantes para a avaliação da disponibilidade do P (Silva e Raij, 1999; Rocha *et al*, 2005). Para investigar as formas do fósforo inorgânico (Pinorg) e as suas transformações, tem sido amplamente utilizado o método de extracção sequencial desenvolvido por Chang e Jackson, em 1957, que tem servido de base para o desenvolvimento de outros métodos (Olsen e Sommers, 1982; Tiessen e Moir, 1993; Zhang e Kovar, 2000).

Neste trabalho foi utilizado, para o fraccionamento do Pinorg, um método baseado no procedimento original (Chang e Jackson, 1957), modificado e apresentado por Zhang e Kovar (2000) e Harstad (2005) em que as principais alterações foram sumarizadas por Kuo, em 1996, e que consiste em:

- **Passo 1:** a 1,0 g de amostra adicionar 50 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M, agitar 30 min. e centrifugar a 1000 rpm durante 10 min. (**extracto A – P solúvel e fracamente ligado**);
- **Passo 2:** ao resíduo adicionar 50 mL de  $\text{NH}_4\text{F}$  0,5M (pH 8,2), agitar 1 hora, centrifugar a 1000 rpm durante 10 min., lavar a amostra duas vezes com 25 mL de solução saturada de NaCl e centrifugar (**extracto B – P ligado ao Alumínio**);
- **Passo 3:** ao resíduo adicionar 50 mL de NaOH 0,1M, agitar 17 horas, centrifugar a 1000 rpm durante 10 min., lavar a amostra duas vezes com 25 mL de solução saturada de NaCl e centrifugar (**extracto C – P ligado ao Ferro**);
- **Passo 4:** ao resíduo adicionar 40 mL de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  0,3M e 5 mL de  $\text{NaHCO}_3$  1M, aquecer a 85°C, adicionar 1,0 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , aquecer durante 15 min., centrifugar a 1000 rpm durante 10 min., lavar a amostra duas vezes com 25 mL de solução saturada de NaCl e centrifugar (**extracto D – P solúvel em meio redutor**);

- **Passo 5:** ao resíduo adicionar 50 mL de  $H_2SO_4$  0,25M, agitar 1 hora, centrifugar a 1000 rpm durante 10 min., lavar a amostra duas vezes com 25 mL de solução saturada de NaCl e centrifugar (**extracto E – P ligado ao Cálcio**).

Todas as amostras foram extraídas em duplicado e em cada extracto foi determinada a quantidade de fósforo presente, em triplicado, utilizando o procedimento descrito em 3.7.2.. O procedimento completo encontra-se descrito no anexo A.4.

Todas as extracções e, posteriores, quantificações do fósforo foram realizadas com material de vidro devidamente lavado com detergente sem fosfatos, seguido de lavagem em solução de HCl (1:10) e, por fim, passado por água destilada duas vezes.

Os extractos obtidos nas diferentes extracções das amostras de sedimentos foram armazenados em frascos de polietileno esterilizados, a 4°C, até à determinação das quantidades de fósforo.



## 4. Caracterização Física, Química e Mineralógica

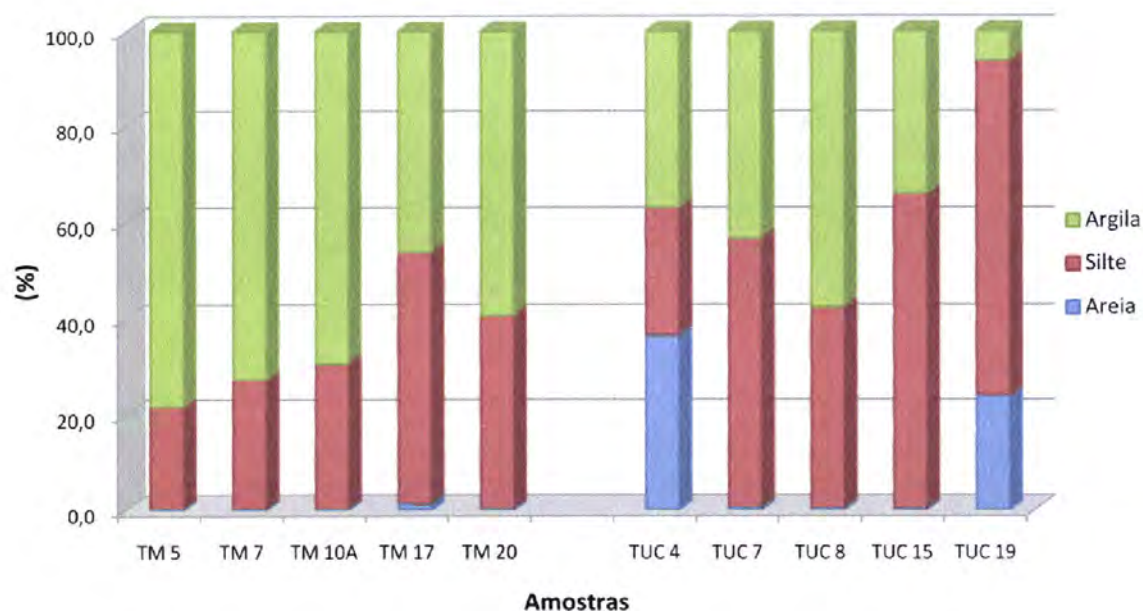
### 4.1. Análise Textural

A propriedade que mais se evidencia nos sedimentos é, provavelmente, a dimensão das partículas que os compõem. Neste aspecto, a primeira abordagem, e a mais simplista, é a quantificação por grandes classes dimensionais, ou seja, a “análise textural” (Dias, 2004). Este tipo de classificação constitui a primeira etapa de caracterização e identificação dos diferentes tipos sedimentares presentes num meio e em relação à qual a maioria dos outros parâmetros físicos e químicos estão relacionados. Para além disto, a textura, definida em função das proporções relativas dos diferentes lotes de partículas, vai influir na fertilidade, sobretudo, através de fenómenos físico-químicos como o poder tampão, a facilidade de arejamento ou a capacidade de retenção e de disponibilidade de nutrientes (Santos, 1996; Fonseca, 2002; Varennes, 2003).

As designações utilizadas pela comunidade científica para descrever os sedimentos são muitas e variadas. Desde o século XIX que foram propostas várias classificações dos sedimentos baseadas na dimensão das suas partículas constituintes, sendo que, de entre as mais conhecidas podem referir-se as de Udden, de Wentworth, de Atterberg e a de Bourcart. No entanto, um dos principais problemas relacionados com a classificação dos sedimentos é a ausência de definições consensualmente aceites dos limites dimensométricos das classes texturais que os constituem (Dias, 2004).

Considera-se, em geral, que os sedimentos são fundamentalmente constituídos por 4 classes texturais com propriedades físicas relativamente distintas: cascalho, areia, silte e argila (Dias, 2004). Para se proceder à definição da classe textural de cada amostra de sedimento determinaram-se as proporções das fracções areia + cascalho ( $>63 \mu\text{m}$ ), silte ( $63 - 4 \mu\text{m}$ ) e argila ( $< 4 \mu\text{m}$ ), em que a dimensão  $4 \mu\text{m}$  tomada como limite superior da argila baseou-se na escala original de Udden-Wentworth, geralmente utilizada por sedimentólogos (Pettijohn, 1975; Fonseca, 2002; Dias, 2004). Estas

proporções relativas foram representadas num gráfico de barras e apresentadas na figura 4.1.



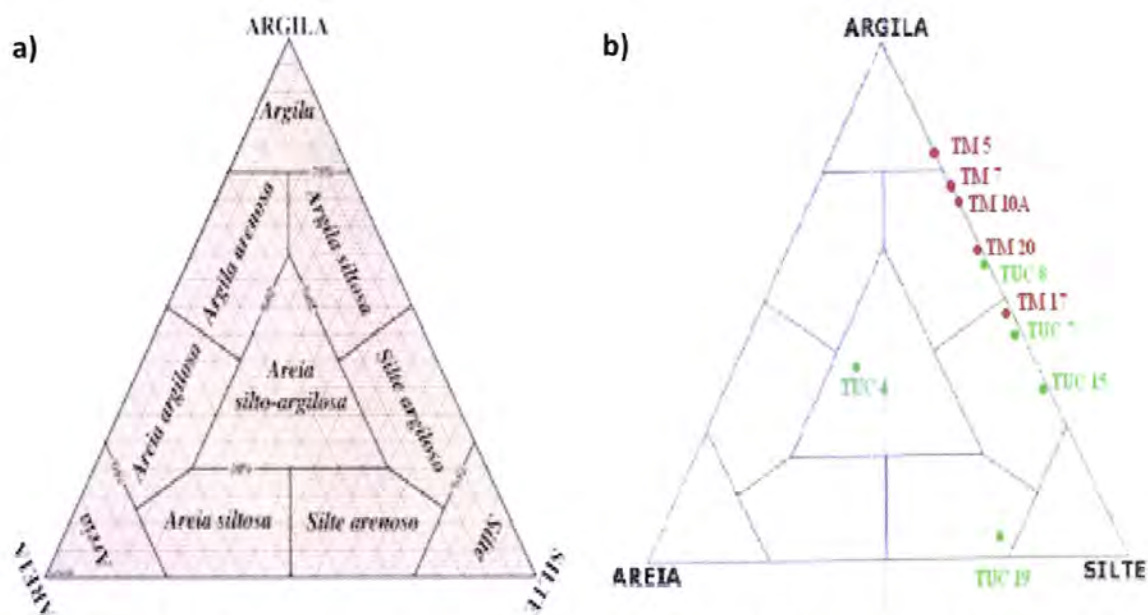
**Fig. 4.1** – Representação gráfica das proporções relativas das fracções granulométricas das amostras de sedimentos das albufeiras de Três Marias (TM) e Tucuruí (TUC).

A partir da análise da representação gráfica é possível verificar que as fracções inferiores a 63  $\mu\text{m}$  são dominantes, sendo que a albufeira de Três Marias apresenta uma maior homogeneidade granulométrica, predominando a classe das argilas, enquanto que nos sedimentos da albufeira de Tucuruí existe um maior equilíbrio entre as diferentes classes de argila, silte e areia, embora domine a componente siltosa.

Nos vários esquemas classificativos que foram sendo propostos ao longo do século XX é possível definir duas tendências: umas classificações pretendem possibilitar a dedução directa de ilações de índole genética, enquanto outras são puramente descritivas das características texturais dos sedimentos (Dias, 2004). É com base nestas últimas que se procederá à classificação textural das amostras em estudo, tendo-se, para isso, projectado as fracções granulométricas de cada amostra num diagrama triangular de Shepard (1954) *in* Pettijhon (1975), Fonseca (2002) e Dias (2004). Os diagramas triangulares baseiam-se num triângulo (Fig. 4.2a) em que cada vértice corresponde a 100% de uma classe textural elementar e o lado oposto corresponde a



0%. As perpendiculares aos lados do triângulo estão divididas em 100 partes, cada uma correspondendo a 1%. Este esquema de Shepard é puramente descritivo, não existindo quaisquer preocupações “hidrodinâmicas” (Dias, 2004) e está representado na figura 4.2, assim como a projecção das amostras de sedimentos das duas albufeiras.



**Fig. 4.2** – Diagramas triangulares de Shepard (1954) utilizados na classificação textural – a) adaptado de Dias (2004), b) projecção das amostras de sedimentos.

Assim, já é possível efectuar a classificação textural das amostras de sedimento em estudo sendo que as classes granulométricas preponderantes são a argila silteosa e o silte argiloso. As amostras recolhidas na albufeira de Três Marias apresentam uma textura mais fina e homogénea, inseridas na classe das argilas silteosas ou estando situadas na sua proximidade, enquanto que os sedimentos de Tucuruí são classificados em quatro classes granulométricas diferentes, como se pode constatar na tabela 4.1. Com valores relativamente elevados, na albufeira de Três Marias, a fracção argila domina sobre o silte excepto para a amostra TM 17. Por sua vez, na albufeira de Tucuruí existe uma predominância evidente da fracção silteosa que se distribui heterogeneamente pelas amostras, resultando em diferentes classes texturais.



**Tabela 4.1** – Classificação textural das amostras de sedimentos.

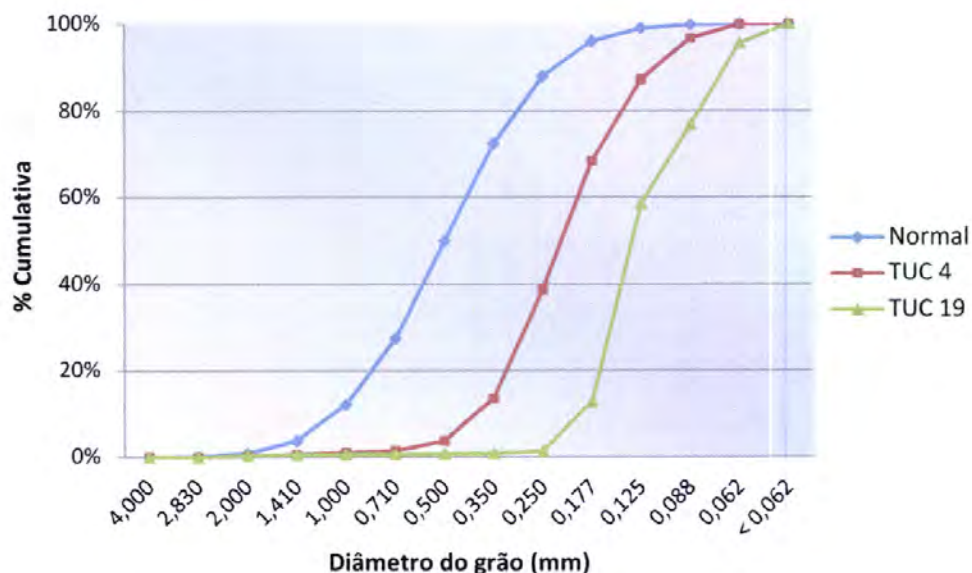
Amostra	% Areia	% Silte	% Argila	Classe Textural
TM 5	0,0	21,6	78,4	Argila
TM 7	0,0	27,3	72,7	Argila Siltosa
TM 10A	0,0	30,5	69,4	Argila Siltosa
TM 17	1,2	52,5	46,3	Silte Argiloso
TM 20	0,1	40,7	59,2	Argila Siltosa
TUC 4	36,5	26,6	36,9	Areia Silto-Argilosa
TUC 7	0,4	56,2	43,4	Silte Argiloso
TUC 8	0,2	42,3	57,5	Argila Siltosa
TUC 15	0,2	65,7	34,1	Silte Argiloso
TUC 19	24,1	69,6	6,3	Silte Arenoso

Para um estudo granulométrico mais pormenorizado as características texturais de um sedimento podem ser referidas a um conjunto de estatísticas descritivas da sua distribuição, associadas a tendências centrais (mediana, média e desvio padrão) ou causais (assimetria e curtose) (Fonseca, 2002). No entanto, não é objectivo deste estudo uma caracterização tão pormenorizada das amostras pelo que apenas são apresentadas as curvas cumulativas das percentagens das fracções arenosas (Fig. 4.3) e silto-argilosas (Fig. 4.4) de forma a visualizar-se as fracções (diâmetro das partículas) dominantes.

No traçado deste tipo de curvas, embora seja comum a utilização, em ordenadas, de uma escala de probabilidades da percentagem mais fina do que uma determinada classe dimensional (percentagem cumulativa), optou-se por se utilizar uma escala aritmética. Enquanto numa escala de probabilidades uma distribuição granulométrica normal tem um traçado perfeitamente rectilíneo, o mesmo traçado é curvilíneo, em forma de “S”, numa escala aritmética, possibilitando uma representação gráfica mais elucidativa relativamente às diferenças granulométricas verificadas entre os diversos sedimentos (Fonseca, 2002).

Para a fracção arenosa apenas é possível representar as curvas cumulativas de duas amostras (TUC 4 e TUC 19) pois são as únicas que apresentam uma fracção significativa de areia ( $> 63 \mu\text{m}$ ), como se pode verificar na figura 4.1 e na tabela 4.1. Para uma melhor visualização e caracterização da granulometria das amostras todas as

curvas estão dispostas em relação a uma distribuição normal de Gauss, adaptada de Fonseca (2002), e os valores utilizados para a sua construção encontram-se nos anexos B.1 e B.2.



**Fig. 4.3** – Curvas cumulativas da fracção arenosa e da distribuição normal de Gauss.

Da análise da figura 4.3 é possível verificar que não existem variações significativas na forma e no declive das curvas cumulativas das amostras em relação à distribuição normal de Gauss. No entanto, existe uma deslocação das mesmas para valores dimensionais mais baixos significando que as amostras são constituídas por grãos de areia de pequenas dimensões. Na amostra TUC 19 a totalidade das partículas da fracção arenosa têm dimensões inferiores a 0,250 mm, sendo classificadas de areia fina (< 0,250 mm) e muito fina (< 0,125 mm) na escala de Wentworth (Dias, 2004), enquanto na amostra TUC 4 apenas 60% estão abaixo deste valor.

Na análise granulométrica dos finos utilizam-se geralmente diâmetros de sedimentação. Contudo, este é uma grandeza física teórica que, na realidade, não é mensurável. Na sua determinação assume-se que as partículas são perfeitamente esféricas, que a superfície das partículas é completamente lisa e regular, e que todas têm a mesma densidade. Acresce que o próprio significado da granulometria das partículas finas é extremamente questionável. Com efeito, em meios naturais, as



partículas destas dimensões, principalmente as da classe textural argila, sofrem frequentes processos de aglutinação, floculação, dispersão, etc. Ao realizar-se a análise granulométrica tenta-se determinar a distribuição dos diâmetros das partículas individuais. Como, na Natureza, estas estão em estados de agregação variáveis, não existe correspondência entre o que se determina em laboratório e o que existe de verdade (Dias, 2004).

A elevada percentagem de partículas mais finas é notório através da análise das curvas cumulativas da fracção silto-argilosa (Fig. 4.4), assim como a homogeneidade da distribuição sedimentar observada a partir do estudo de conjunto de todas as fracções granulométricas. De salientar a presença de fracções muito finas na maioria das amostras, em que a fracção da argila fina (< 2  $\mu\text{m}$ ) representa 30 – 40% da fracção silto-argilosa, excepto para as amostras TM 5 (única com classificação de argila) com aproximadamente 60% e TUC 19 (classificação de silte arenoso) com 5 %.

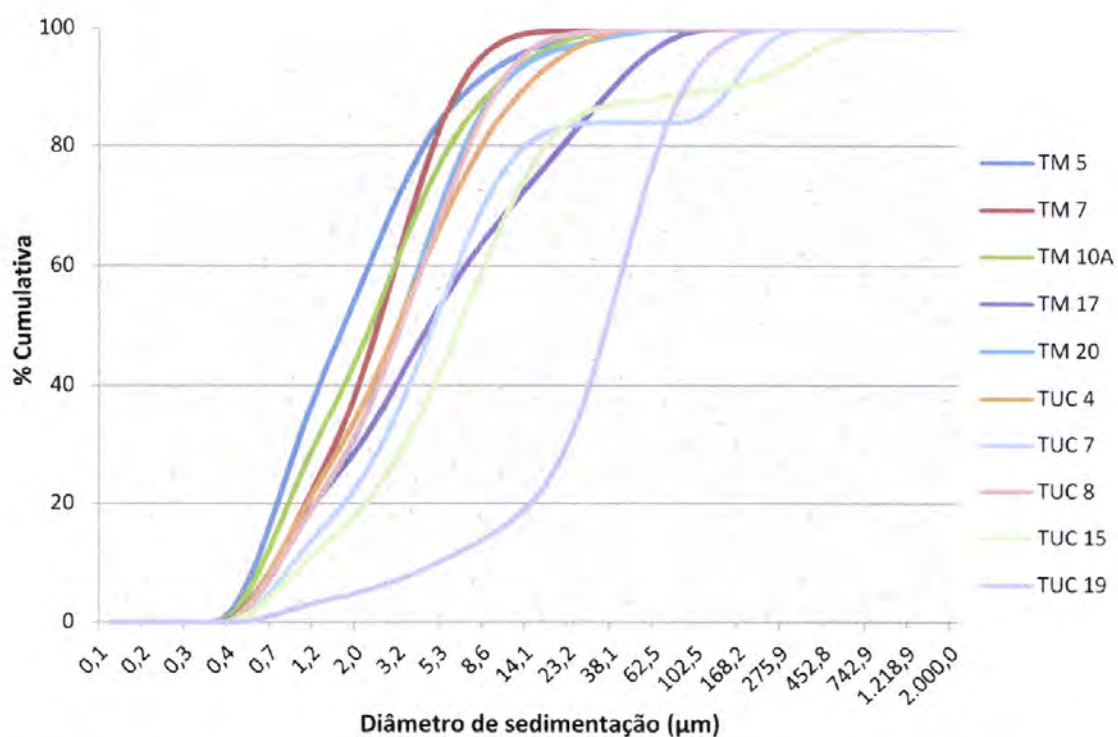


Fig. 4.4 – Curvas cumulativas da fracção argilo-siltosa das diferentes amostras.



Sob o ponto de vista de fertilidade, a dominância de sedimentos de textura fina é extremamente importante, uma vez que estes constituem a parte quimicamente mais reactiva dos sistemas lacustres ao favorecerem a acumulação da matéria orgânica detrítica e ao apresentarem maior potencial na interacção com a água (o que conduz a maior retenção de elementos nutritivos) (Fonseca, 2002).

## 4.2. Matéria Orgânica

A designação de matéria orgânica é atribuída a um vasto e heterogéneo conjunto de substâncias que, embora apresentando em comum o facto de serem produtos orgânicos, podem apresentar características acentuadamente diferentes, consoante o grau de transformação que tenham sofrido.

Quando um produto orgânico vegetal, através de processos naturais (detritos das culturas) ou artificiais (aplicação de correctivos orgânicos) é incorporado no solo sofre, em condições normais de vida dos microrganismos, uma transformação conhecida como mineralização. Nesta fase, os compostos orgânicos, com uma composição química bastante complexa, convertem-se em substâncias simples, como o dióxido de carbono e sais minerais, mas também em ácidos orgânicos alifáticos e fenólicos. Estes, através de fenómenos de polimerização e condensação, convertem-se de novo em compostos mais complexos existindo a libertação de nutrientes vegetais (azoto, fósforo, enxofre, micronutrientes) que podem ser absorvidos pela planta. Simultaneamente, mas a um ritmo muito mais lento, vai ocorrer de novo a formação de novos compostos orgânicos através da chamada fase de humificação, originando-se o húmus ou matéria orgânica estável (Santos, 1996; Pansu e Gautheyrou, 2006).

As substâncias húmicas são os principais constituintes orgânicos dos solos e sedimentos, as quais, devido à sua constituição e estrutura, afectam as propriedades físicas e químicas dos materiais onde estão incorporadas, representando uma das fracções mais activas e desempenhando um papel muito importante no crescimento vegetal (Fonseca, 2002).

A influência benéfica da matéria orgânica na fertilidade vai manifestar-se sob diversos aspectos (Santos, 1996; Fonseca, 2002; Varennes, 2003), dos quais se salientam:

- confere aos solos uma boa estrutura, especialmente solos de textura fina, através da aglomeração de partículas minerais favorecendo a formação de agregados;
- fornece aos solos e sedimentos azoto, fósforo, enxofre e outros micronutrientes essenciais ao crescimento vegetal;
- aumenta o teor de água disponível, assim como favorece os movimentos da água e do ar e até das próprias raízes das plantas;
- aumenta o poder tampão, criando condições para que o pH se altere mais dificilmente nos solos e sedimentos;
- dada a elevada área superficial específica, contribui para um aumento da capacidade de retenção de elementos nutritivos na forma de catiões;
- a sua acção complexante em relação a alguns micronutrientes, o alumínio em particular, reduz o risco destes intoxicarem as plantas e, simultaneamente, aumenta as disponibilidades do fósforo.

Compreende-se, pois, que o conhecimento do teor de matéria orgânica seja indispensável à avaliação quer da fertilidade dos sedimentos quer da influência que exerce sobre a quantidade de fósforo presente. Neste caso, utilizou-se um método indirecto de oxidação através da combustão seca das amostras (análise elementar) determinando-se o carbono orgânico e, a partir dele, obtêm-se a matéria orgânica, mediante a multiplicação por um factor empírico, **1,724**, calculado com base no princípio de que a matéria orgânica contém cerca de 58% de carbono ( $100/58 = 1,724$ ) (Norma LNEC E-201,1967; Santos, 1996; Varennes, 2003; Pansu e Gautheyrou, 2006; INIAP).

Na tabela 4.2 é possível observar os valores médios de carbono orgânico (em percentagem) obtidos, através da análise elementar, para cada amostra e respectivo desvio padrão, sendo calculados a partir dos resultados das análises efectuadas em triplicado e cujos valores se apresentam no anexo B.3. Posteriormente, estes valores

médios foram convertidos em percentagem de matéria orgânica através da multiplicação pelo factor 1,724.

**Tabela 4.2** – Valores médios de carbono orgânico (respectivos desvios padrão) e correspondentes valores de matéria orgânica de cada amostra.

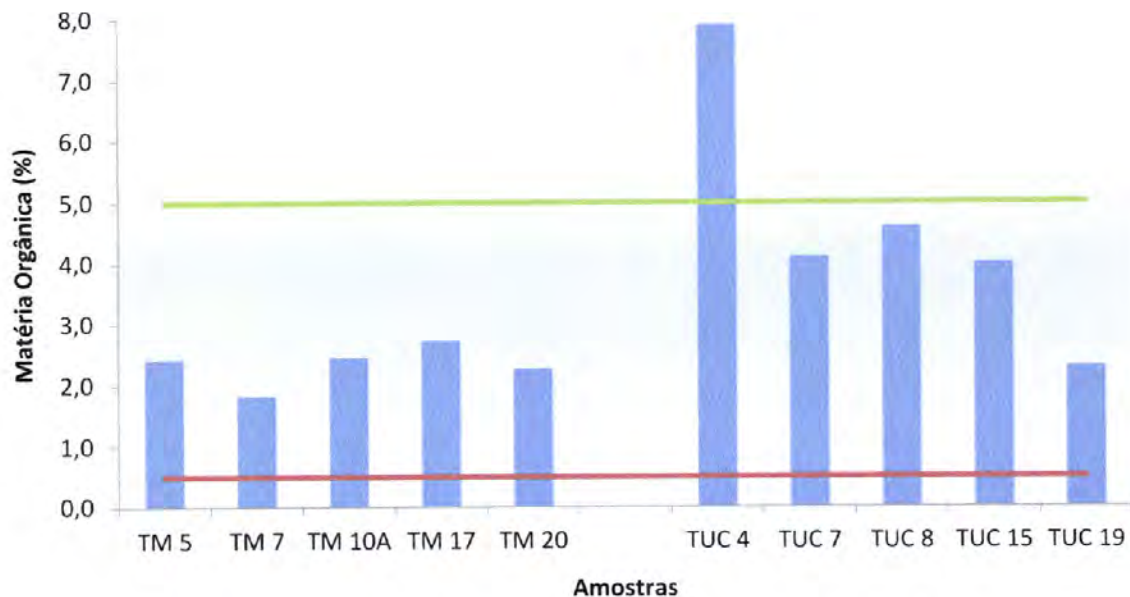
Amostra	Carbono Orgânico (% média)	Matéria Orgânica (%)
TM 5	1,396 ( $\pm 0,005$ )	2,41
TM 7	1,053 ( $\pm 0,004$ )	1,82
TM 10A	1,414 ( $\pm 0,047$ )	2,44
TM 17	1,570 ( $\pm 0,010$ )	2,71
TM 20	1,302 ( $\pm 0,023$ )	2,24
TUC 4	4,576 ( $\pm 0,084$ )	7,89
TUC 7	2,379 ( $\pm 0,019$ )	4,10
TUC 8	2,663 ( $\pm 0,029$ )	4,59
TUC 15	2,321 ( $\pm 0,016$ )	4,00
TUC 19	1,325 ( $\pm 0,008$ )	2,28

É possível constatar que as amostras recolhidas na albufeira de Tucuruí apresentam valores de matéria orgânica bastante superiores às amostras da albufeira de Três Marias. Tal poderá dever-se ao facto de, em Tucuruí, a área da albufeira não foi desmatada antes do enchimento do reservatório, existindo uma grande quantidade de troncos e folhas e inclusivamente árvores de grandes dimensões, que dificultaram a amostragem dos sedimentos e que se encontram em vários estados de decomposição. No entanto, face aos limites propostos por diversos autores (Sparks, 1995; Santos, 1996; Fonseca, 2002; Varennes, 2003) como valores médios de horizontes superficiais de solos minerais (0,5 – 5,0%), os teores de matéria orgânica da generalidade dos sedimentos são considerados médios, como se pode verificar na figura 4.5. De salientar a amostra TUC 4 que apresenta um valor cerca de duas vezes superior às restantes amostras da albufeira de Tucuruí sendo classificada como detentora de um elevado teor de matéria orgânica.

O material orgânico associado aos sedimentos, derivado de fontes autóctones e alóctones é, provavelmente, proveniente do plâncton, dos organismos que habitam o



fundo e as margens das albufeiras, da inundação sazonal de plantas que crescem nas margens de zonas baixas, da inundação inicial da vegetação terrestre aquando do início do funcionamento das barragens e de fragmentos carregados pelos rios a partir das bacias de drenagem. As substâncias húmicas podem circular de vários modos no ambiente, sob forma particulada (associada à carga em suspensão) ou dissolvida, sendo a água o meio de transporte mais importante (Fonseca, 2002).



**Fig. 4.5** – Representação gráfica dos teores de matéria orgânica dos sedimentos, onde as linhas representam o intervalo de valores considerados médios para diferentes tipos de solos minerais, de acordo com diversos autores.

A relação entre o teor de matéria orgânica e a granulometria dos sedimentos não é evidente pelo que não se consegue estabelecer uma tendência utilizando as amostras em estudo. Apenas é possível apurar que os componentes orgânicos não se concentram preferencialmente na fracção argilosa pois a amostra que apresenta a maior quantidade destes compostos (TUC 4) é classificada texturalmente como uma areia silto-argilosa. Para além disto, na albufeira de Três Marias a única amostra classificada como argila (TM 5) possui um teor em matéria orgânica semelhante a todas as outras amostras.

Assim, relativamente aos teores de matéria orgânica, os sedimentos das albufeiras em estudo parecem ser favoráveis sob o ponto de vista de fertilidade uma vez que

apresentam valores considerados médios para solos minerais. Para o crescimento vegetal não interessa ter concentrações muito elevadas de matéria orgânica pois, se por um lado um aumento desta fracção implica aumento de nutrientes, por outro, estes são necessários aos microrganismos para decomponem as elevadas quantidades de matéria orgânica diminuindo a sua disponibilidade para as plantas. Deve-se, então, procurar ter um certo equilíbrio entre os diversos parâmetros físicos e químicos de forma a obter-se uma produção económica rentável (Fonseca, 2002).

Quanto ao nutriente em estudo, o fósforo, o papel desempenhado pela matéria orgânica é ambivalente, já que ela tanto pode adsorver o fósforo como também bloquear os locais de adsorção que ocorrem na superfície das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio (Pardo *et al.*, 2003b; Valladares *et al.*, 2003).

### 4.3. pH

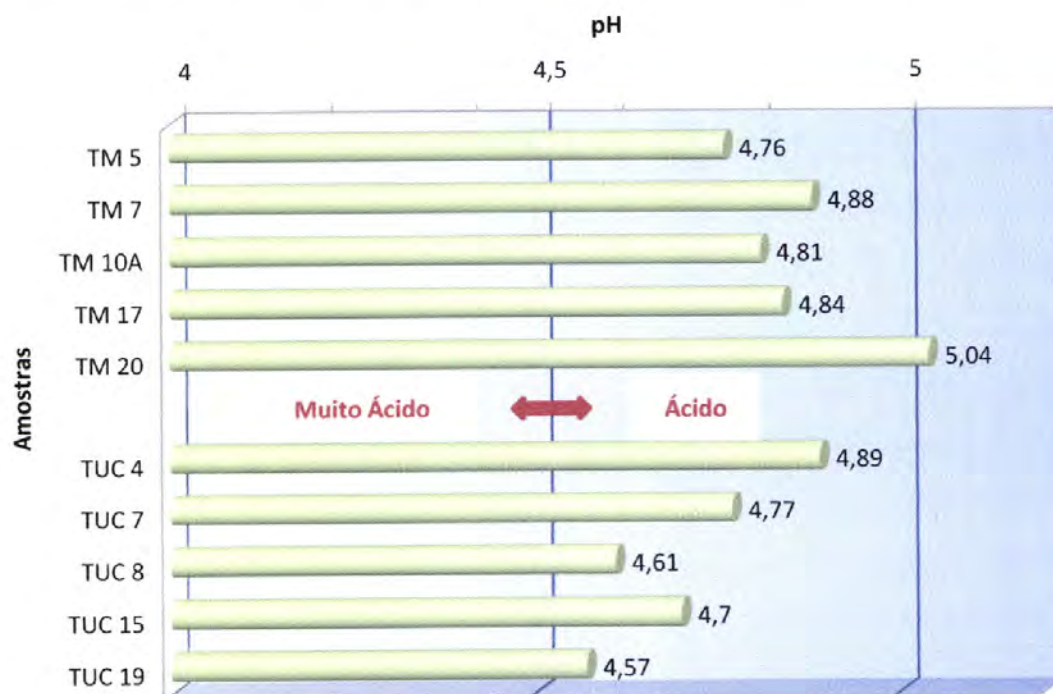
O pH (potencial do ião  $H^+$ ) de um solo e/ou sedimento é uma das medidas mais indicadoras das suas propriedades químicas, na medida em que afecta várias reacções e processos físico-químicos, determinando o tipo de vegetação existente, a actividade dos microrganismos, a estabilidade dos agregados e a disponibilidade de nutrientes para as plantas (Peech, 1982; Fonseca, 2002; Varennes, 2003). Torna-se, assim, indispensável a sua determinação no estudo da avaliação da disponibilidade dos sedimentos das albufeiras como solos agrícolas. Para além disto, no laboratório a determinação preliminar do pH possibilita a escolha de métodos de extracção e determinação apropriados para as diferentes amostras ácidas, neutras ou básicas. No entanto, deve ter-se sempre presente que o “pH do sedimento” representa apenas o pH de uma solução em equilíbrio com o sedimento (Pansu e Gautheyrou, 2006).

A determinação do pH dos sedimentos no laboratório foi feita recorrendo ao uso de um potenciómetro e à mistura do sedimento com água desionizada (pH em água), na proporção 1:2,5, obtendo-se a acidez actual que expressa a actividade dos iões  $H_3O^+$  dissociados na solução (Peech, 1982; Santos, 1996; Fonseca, 2002; Varennes, 2003). É



com base nesta acidez, pH (H<sub>2</sub>O), que os solos são classificados quanto à sua reacção pois é a esta população de protões que, supostamente, as raízes das plantas e organismos estão expostos. Convém salientar que segundo Peech (1982) e Pansu e Gautheyrou (2006) quando o pH é medido numa suspensão em água destilada ocorre um fenómeno designado por “efeito de suspensão” que pode modificar o valor de pH medido na amostra. Este efeito é especialmente significativo quando o eléctrodo está em contacto com o sedimento devido à maior actividade iónica que ocorre junto das partículas coloidais (partículas carregadas e com elevada capacidade de troca catiónica). Neste caso, o pH medido nos sedimentos é geralmente mais baixo do que o medido na solução sobrenadante.

Na figura 4.6 é apresentada a representação gráfica dos valores de pH (H<sub>2</sub>O) e respectiva classificação baseada na classificação dos solos de acordo com a sua reacção baseada nos valores do pH em água (Sparks, 1995; Santos, 1996; Varennes, 2003). Para pH (H<sub>2</sub>O) inferiores a 4,5 os solos são designados de “Muito ácidos” enquanto entre 4,6 e 5,5 são considerados “Ácidos”. Assim, todas as amostras de sedimentos analisadas são classificadas como ácidas pois apresentam valores de pH (H<sub>2</sub>O) situados entre 4,6 e 5,5.

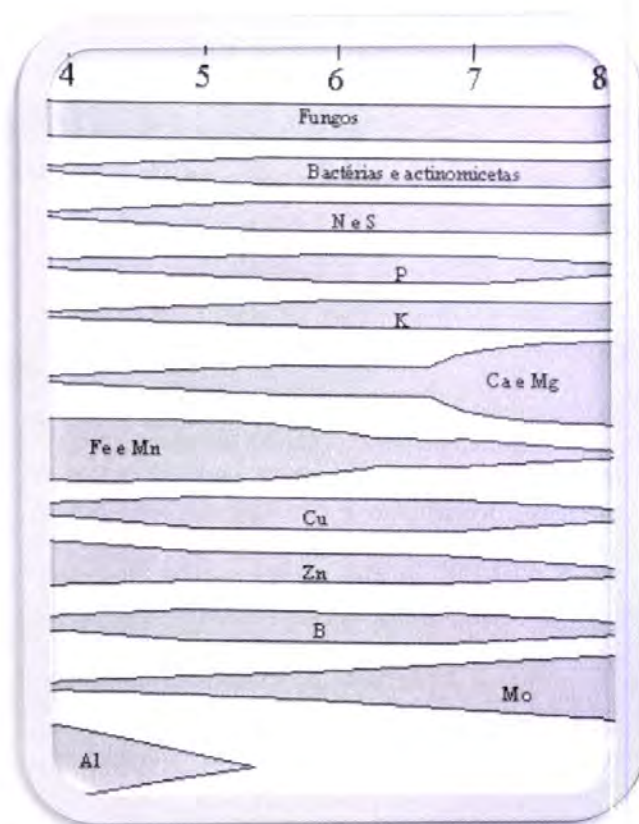


**Fig. 4.6** – Valores de pH (H<sub>2</sub>O) das amostras de sedimento e respectiva classificação.



Do ponto de vista agronómico o pH é, inicialmente, um indicador do estado da fertilidade e fornece informações acerca da possível degradação química, da possível presença de certos sais tóxicos e sobre a actividade microbiana. A gama mais vantajosa para a assimilabilidade dos nutrientes essenciais ao crescimento vegetal e à actividade dos microrganismos é indicada por vários autores (Santos, 1996; Fonseca, 2002; Pansu e Gautheyrou; 2006) como estando entre pH 5,5 e pH 7,2.

Nas amostras em estudo o pH apresenta valores inferiores à gama referida anteriormente, podendo apresentar diversas limitações para o crescimento da maior parte das espécies vegetais. A actividade dos microrganismos do solo, em particular dos actinomicetas e bactérias, é afectada pela acidez, de modo que a disponibilidade de nutrientes para as plantas é menor, como se pode verificar na figura 4.7 (adaptada de Varennes, 2003).



**Fig. 4.7** – Relação entre o pH do solo e a actividade dos microrganismos ou a disponibilidade de alguns elementos no solo (adaptada de Varennes, 2003).

A biodisponibilidade de vários elementos vai depender do pH, podendo surgir deficiências de alguns e excesso de outros. Os principais factores limitantes do crescimento vegetal em solos ácidos são:

- toxicidade dos iões hidrogénio, alumínio e manganês;
- deficiência de cálcio e magnésio (e, secundariamente, potássio);
- deficiência de fósforo e molibdénio.

Para este trabalho interessa particularmente o comportamento do fósforo, sabendo-se que este é intensamente adsorvido nos solos ácidos, de que resulta a sua menor disponibilidade para as plantas (Fig. 4.7), sendo vulgares as deficiências deste elemento nos solos (Santos, 1996; Varennes, 2003). O fósforo é ainda precipitado nas formas de fosfato de ferro ou fosfato de alumínio, quer ao nível do solo quer nas paredes celulares das plantas.

Para além disto, o pH em sedimentos é um factor predominante pois afecta as reacções de desadsorção-adsorção, precipitação-solubilização e oxidação-redução através do controlo directo das concentrações de ferro, alumínio e cálcio disponíveis e que, deste modo, directa ou indirectamente alteram as reacções químicas e biológicas, em meio aquático. O pH torna-se um dos maiores factores de controlo da disponibilidade do fósforo ligado aos sedimentos pois, por exemplo, um aumento de pH pode libertar o fósforo que se encontra ligado a complexos férricos devido à competição entre os iões hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e os iões de fósforo ligados (Jin *et al.*, 2006).

#### 4.4. Fracção Total dos Elementos Maiores

Os solos contêm elementos químicos da litosfera, isto é, elementos estáveis da tabela periódica, no que diz respeito à distribuição geoquímica e aos processos de génese do solo. Os minerais silicatados, por exemplo, originados a partir de rochas ígneas contêm maioritariamente oxigénio e elementos maiores do terceiro e quarto períodos da tabela periódica. Estes metais podem produzir óxidos básicos, sendo os mais simples aqueles que são originados a partir de metais alcalinos (sódio e potássio),

depois os de metais alcalino-terrosos (cálcio e magnésio) e, finalmente, os de metais de transição (ferro, titânio e manganês) e alumínio. Os minerais silicatados incluem também não metais (especialmente silício e fósforo) que produzem óxidos ácidos (Pansu e Gautheyrou, 2006).

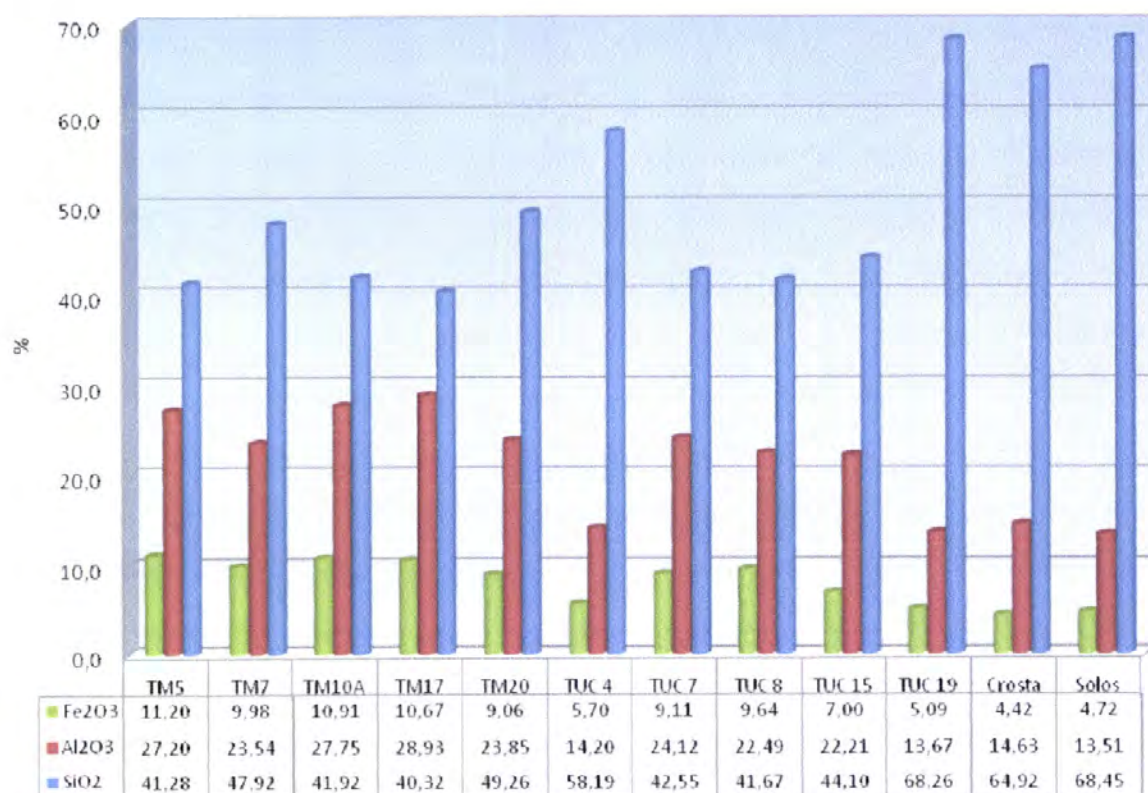
Por sua vez, a natureza e a qualidade dos sedimentos das albufeiras para uso agrícola são condicionadas pela totalidade dos minerais que entram na sua constituição. Estes minerais constituem uma reserva mineral e, da sua natureza química e estrutura cristalina, depende o teor dos elementos que existem em fase solúvel ou de troca e que podem ser fornecidos às plantas. No entanto, para que estas possam utilizar esses elementos é necessário que haja um conjunto de transformações das moléculas minerais em compostos simples para que estes fiquem solúveis. Deste modo, a importância do estudo químico dos sedimentos como suporte vegetal depende, não só do conhecimento da concentração dos elementos nutritivos mas, também, das condições que os tornam solúveis e, conseqüentemente, assimiláveis para as plantas. De entre estas condições convém destacar os teores dos elementos que entram em maior quantidade na estrutura dos minerais, sendo por esta razão designados por elementos maiores e que representam a maior parte da reserva mineral e a energia dos agentes responsáveis pela destruição das suas moléculas, conseqüência das condições climáticas (Fonseca, 2002). Em climas tropicais, como é o caso do clima onde se situam estes dois sistemas, os processos de decomposição são bastante mais intensos, favorecendo a mobilização e perda dos constituintes minerais, o que torna extremamente importante neste estudo o conhecimento da composição química total dos sedimentos das albufeiras e a sua comparação com solos.

Paralelamente à alteração química das rochas enquadrantes, de acordo com Mogollón *et al.* (1995), outros factores são responsáveis pela composição química dos sedimentos na medida em que podem levar a modificações da relação rocha – sedimento. A vegetação e os processos de meteorização contribuem para uma diferenciação da lixiviação e mobilidade geoquímica dos diversos elementos para o interior das albufeiras. Podem, ainda, ocorrer entradas de elementos através de fontes poluentes pontuais, assim como todos os processos químicos passíveis de ocorrer na



coluna de água (floculação-precipitação, complexação e interacção água-sedimento) têm um papel importante na fraccionamento dos elementos ao longo das albufeiras.

Na figura 4.8 é possível observar a representação gráfica, e respectivos valores, dos elementos maiores  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos para as amostras de sedimentos das duas albufeiras, tal como os valores médios dos mesmos presentes na Crosta Terrestre Superior (Wedepohl, 1995; Costa *et al.*, 2005) e em solos minerais (Sparks, 1995; Pansu e Gautheyrou, 2006).



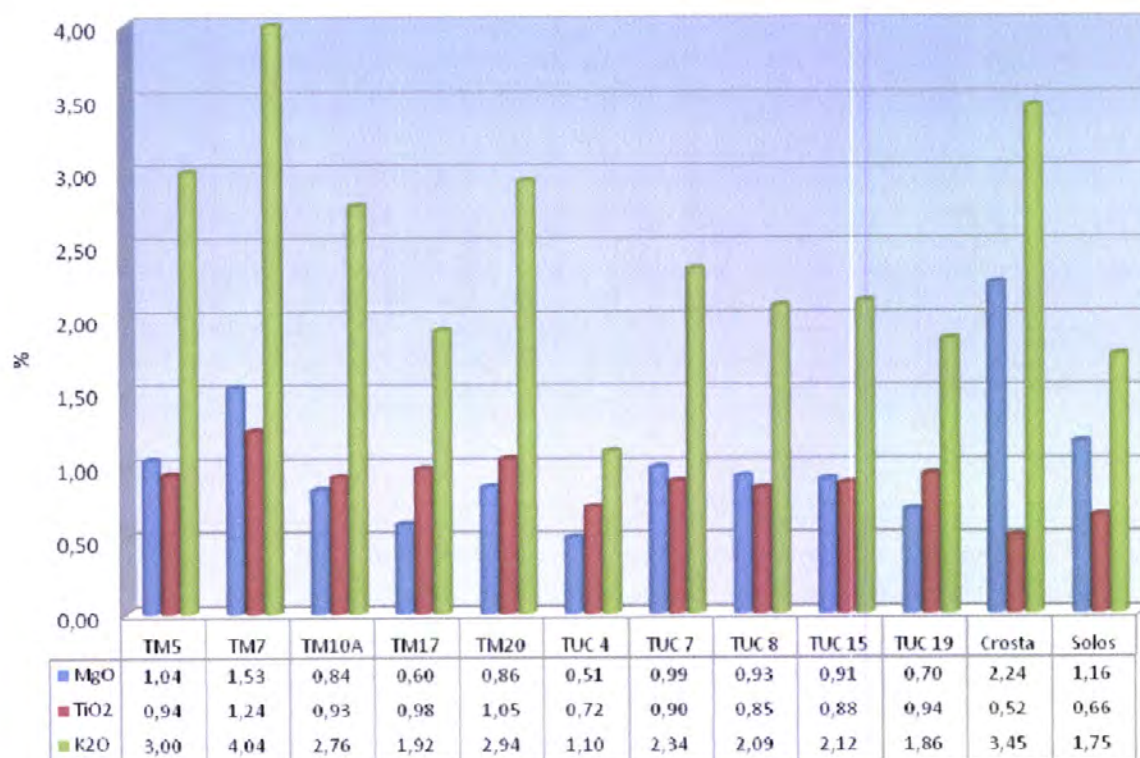
**Fig. 4.8** – Representação gráfica, e respectivos valores, de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de:  
 - amostras de sedimentos das albufeiras;  
 - valores médios da Crosta Terrestre Superior (Wedepohl, 1995; Costa *et al.*, 2005)  
 - valores médios de solos minerais (Sparks, 1995; Pansu e Gautheyrou, 2006)

Em todas as amostras estes são os elementos que predominam, verificando-se uma diminuição dos valores de  $\text{SiO}_2$  (relativamente à crosta terrestre e à generalidade dos solos minerais), provavelmente relacionada com a laterização<sup>10</sup> existente, excepto

<sup>10</sup> Processo pedogenético próprio de climas quentes e húmidos, onde a sílica e os catiões básicos são lixiviados, com consequente concentração residual de óxidos de Fe e Al (Curi, 1993).

nas amostras TUC 4 e 19 que, a nível textural, apresentam uma quantidade considerável de areia. Tal facto poderá estar relacionado com o quartzo, mineral quimicamente constituído por sílica, presente nas rochas detríticas e, em grande quantidade, na fracção arenosa (Fonseca *et al.*, 2007).

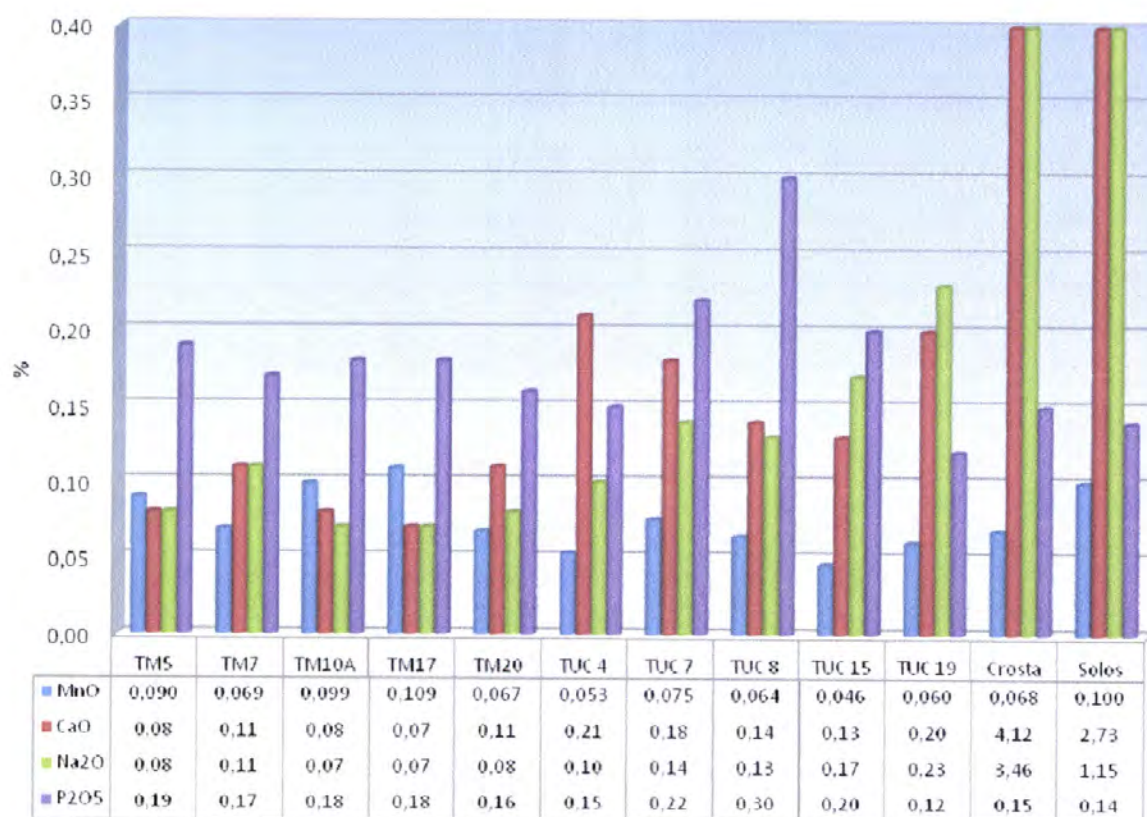
Por sua vez, os teores de  $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$  são relativamente superiores aos encontrados na parte superficial da crosta terrestre e em solos minerais devido à laterização ocorrida, podendo configurar-se como um problema para o uso agrícola destes sedimentos pois, como foi referido no capítulo 2, os solos destas regiões são maioritariamente latossolos caracterizados por apresentarem uma crosta laterítica. O aumento destes elementos está também associado à sua baixa mobilidade química durante os processos de modificações químicas e mineralógicas ocorridas durante as fases de erosão – transporte – deposição dos materiais desde as rochas/solos de origem até às albufeiras (Fonseca *et al.*, 2006; Fonseca *et al.*, 2007).



**Fig. 4.9** – Representação gráfica, e respectivos valores, de MgO, TiO<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O de:  
 - amostras de sedimentos das albufeiras;  
 - valores médios da Crosta Terrestre Superior (Wedepohl, 1995; Costa *et al.*, 2005)  
 - valores médios de solos minerais (Sparks, 1995; Pansu e Gautheyrou, 2006)



Relativamente ao elemento MgO (fig. 4.9) observa-se uma ligeira diminuição dos seus valores em relação aos solos devido à sua mobilidade geoquímica, em particular em climas tropicais caracterizados por acentuada lixiviação, acontecendo o oposto em relação aos valores de TiO<sub>2</sub> pois este elemento apresenta uma menor mobilidade química (Fonseca, 2002; Fonseca *et al.*, 2006). A presença de quantidades apreciáveis de K<sub>2</sub>O mostra que os sedimentos poderão atender aos requisitos de um material com boa aptidão para utilização como rejuvenescedor de solos.



**Fig. 4.10** – Representação gráfica, e respectivos valores, de MnO, CaO, Na<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de:  
 - amostras de sedimentos das albufeiras;  
 - valores médios da Crosta Terrestre Superior (Wedepohl, 1995; Costa *et al.*, 2005)  
 - valores médios de solos minerais (Sparks, 1995; Pansu e Gautheyrou, 2006)

Os valores de MnO (fig. 4.10) encontram-se dentro dos limites dos valores médios apresentados por diversos autores para a crosta terrestre superior e solos minerais enquanto os elementos CaO e Na<sub>2</sub>O apresentam valores muito inferiores aos apresentados por estes. Elementos de grande mobilidade como o Na e o Ca, são



facilmente lixiviados a partir das bacias de drenagem e solubilizados, passando rapidamente para as águas de percolação que atingem as albufeiras. Uma vez em solução na coluna de água podem ficar retidos na estrutura de alguns componentes minerais e orgânicos dos materiais depositados. Contudo, uma grande parte dos iões solúveis deverá permanecer sob essa forma, o que explica as suas concentrações nos sedimentos, muito inferiores às dos materiais de origem (Fonseca *et al.*, 2006; 2007).

De realçar os baixos valores de CaO que fazem com que os sedimentos sejam classificados, segundo Santos (1996), como não calcários pois apresentam valores inferiores a 1,12% de CaO. Tal facto foi importante aquando da realização da análise elementar CHNS dos sedimentos pois não se tornou necessária a destruição de carbonatos.

Por fim, da análise da figura 4.10, tendo em vista a avaliação da disponibilidade destes sedimentos como solos agrícolas e atendendo aos teores considerados médios para a generalidade dos solos, conclui-se que estamos na presença de uma quantidade significativa de  $P_2O_5$  que, no que diz respeito ao nutriente fósforo, poderá significar um melhoramento e rejuvenescimento dos solos por aplicação dos sedimentos. Por comparação, verifica-se que os valores da albufeira de Três Marias mantêm-se constantes enquanto que Tucuruí apresenta uma maior heterogeneidade, com valores superiores, o que reflecte os contrastes existentes nas características das bacias de drenagem e nas condições hidrológicas.

## 4.5. Minerais Argilosos

Tendo em atenção que o principal objectivo do estudo geral dos sedimentos acumulados nestes sistemas é avaliar a disponibilidade dos sedimentos como solos agrícolas ou aditivos e, sendo a fracção fina dos sedimentos maioritariamente constituída por minerais argilosos, atribui-se particular atenção à identificação e caracterização destes.

Os minerais argilosos vão influenciar as propriedades do solo, tendo um efeito tampão no pH e grande poder de retenção de água. Como são, na sua maioria, de natureza coloidal com um balanço de cargas negativo, conseguem adsorver catiões por atracção electrostática. Esta propriedade vai influenciar grandemente a capacidade dos sedimentos para armazenarem nutrientes sendo que alguns aniões, entre eles o fósforo, podem também ser adsorvidos por vários processos. Por outro lado, considerando a sua utilização nos solos os minerais argilosos ligam-se à matéria orgânica do solo formando complexos argilo-húmicos que estabilizam a estrutura do solo e protegem as substâncias orgânicas, tornando-as mais resistentes à decomposição (Varenes, 2003).

Embora a origem dos minerais argilosos nos sedimentos seja maioritariamente alogénica, durante a erosão e o transporte até às albufeiras sofrem significativas transformações de natureza química e física, sendo de salientar os mecanismos de troca iónica e de fixação. Devido a estes processos, estas partículas podem fixar catiões existentes em certas concentrações na água e/ou libertar da sua estrutura catiões mais instáveis transformando-se, por vezes, em minerais de outra espécie ou grupo (Fonseca *et al.*, 2006a).

Este tipo de minerais, devido à dimensão extraordinariamente pequena dos seus cristais aliada à variabilidade das suas formas e ordem-desordem estrutural, requerem para a respectiva identificação, caracterização e quantificação a utilização de várias técnicas, métodos analíticos e modos particulares de preparação dos espécimes a analisar. A difracção de raios-X é a técnica que só por si fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas tendo a vantagem de ser uma técnica não destrutiva, rápida e muito versátil que permite vários tipos de preparação e tratamento das amostras (Gomes, 1986).

Cada mineral tem a sua estrutura própria e o difractograma obtido evidencia o modelo de difracção dos raios-X nos planos estruturais. Cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difracção característico a partir do qual pode ser identificada, mesmo quando faça parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies minerais. No entanto, antes da difracção de raios-X as amostras requerem tratamentos preliminares que permitem melhorar a resolução dos difractogramas e que foram realizadas como descrito em 3.3. Os tratamentos térmicos a várias temperaturas são utilizados para ajudar na identificação de minerais argilosos através da alteração no espaçamento estrutural do cristal ou colapso da estrutura por desidratação enquanto o etilenoglicol é amplamente usado como tratamento auxiliar para identificação de minerais argilosos cuja estrutura cristalina é expansível (Poppe *et al.*, 2001).

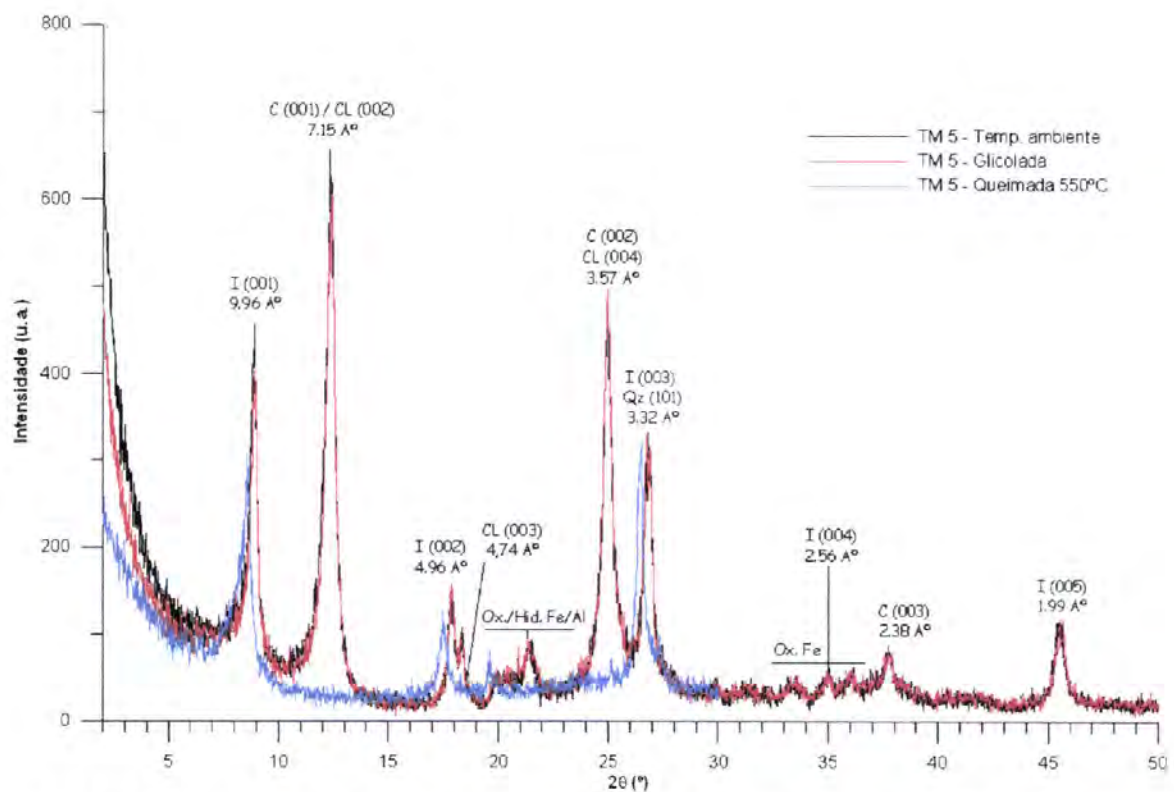
Neste trabalho privilegiou-se a preparação das amostras sob a forma de agregados orientados, de modo a intensificar as reflexões basais (00l), uma vez que neste modelo a identificação dos minerais baseia-se na leitura das posições das reflexões reproduzidas nos difractogramas que correspondem a valores característicos das distâncias reticulares basais – reflexões (001, 002, 003, etc). São este tipo de reflexões que revelam a periodicidade estrutural perpendicular às camadas estruturais dos filossilicatos, aquelas que mais interessam por serem mais específicas para a sua identificação (Gomes, 1986; Santos, 1989, Fonseca, 2002). Existem, porém, bastantes limitações na análise dos minerais argilosos apenas com base nas reflexões basais porque na maioria das argilas estes minerais estão misturados com um número considerável de minerais acessórios.

Os critérios seguidos para a identificação e caracterização dos minerais argilosos, descritos em Gomes (1986), Santos (1989), Moore & Reynolds (1997) e Fonseca (2002), basearam-se na leitura das posições das reflexões reproduzidas nos diferentes difractogramas no intervalo compreendido entre 2° e 50°, as quais foram informaticamente convertidas nos valores característicos das distâncias reticulares basais – reflexões (00l). Para tal, é utilizada a Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$ ), onde  $\lambda = 1,540619 \text{ \AA}$  para a radiação produzida pelo ânodo de cobre e  $n = 1$  para o espaçamento basal (001) e, assim, sucessivamente. Para além disto, a intensidade, forma e largura das reflexões foram consideradas por manifestarem características muito importantes das várias espécies minerais.



A identificação das fases puras dos minerais foi baseada na observação da posição dos picos de maior intensidade (001) e (002), tendo a identificação de cada mineral sido comprovada pela posição dos picos menos intensos correspondentes às reflexões basais (003), (004) e (005), equidistantes das principais reflexões basais e com valores idênticos de largura a meia altura (Fonseca, 2002).

Na figura 4.11 é possível observar a identificação dos picos presentes no difractograma da amostra TM 5, que será utilizado como exemplo (encontrando-se todos os outros difractogramas analisados no anexo C), sendo que em todas as amostras os minerais argilosos predominantes são a ilite e a caulinite, o que demonstra uma baixa diversidade mineralógica.



**Fig. 4.11** – Difractogramas da amostra TM 5. I - Ilite, CL – Clorite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaçamentos basais acima dos picos.

Assim, através do espaçamento basal observado nos difractogramas das amostras secas à temperatura ambiente é possível identificar:

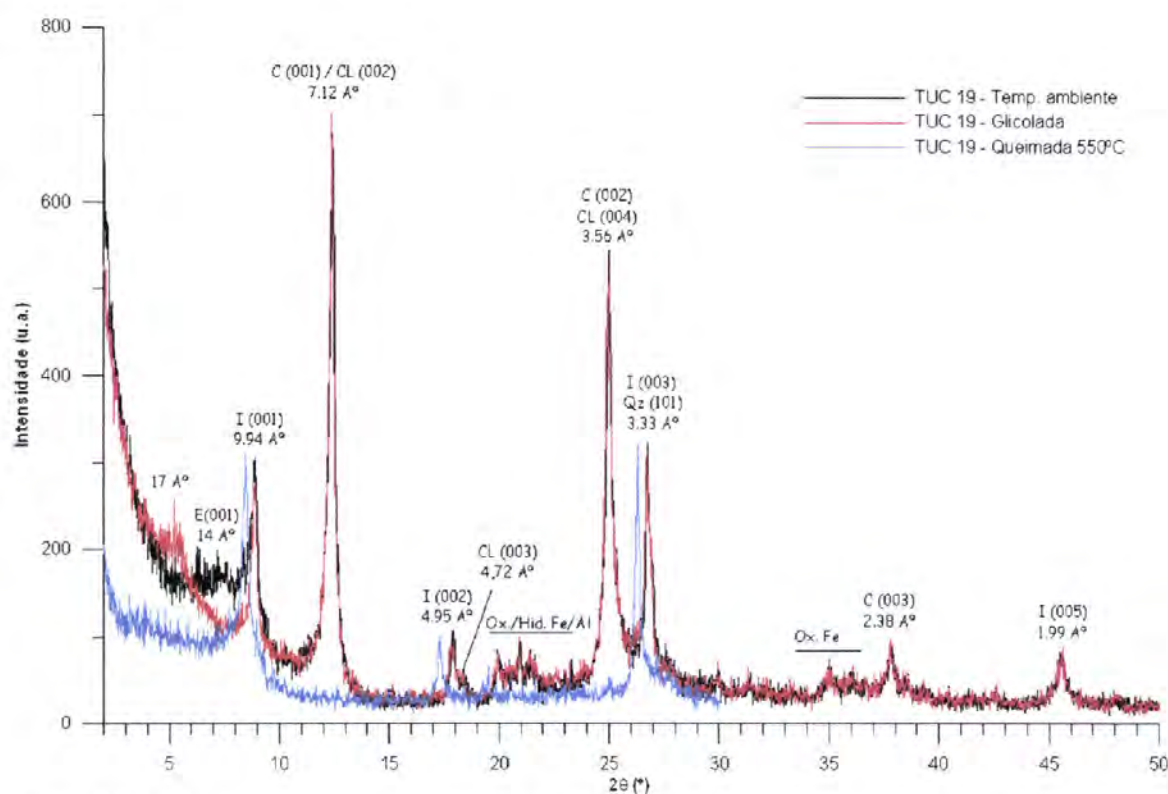
- **Illites**, caracterizadas por picos agudos relativos às reflexões (001) a cerca de 10 A°, (002) a 5 A° e (003) a 3,33 A°. São ainda identificadas as reflexões (004) e (005) que, no entanto, poderão corresponder a uma mistura de diferentes minerais. Estes picos mantêm-se inalterados após o aquecimento a 550°C e saturação com etilenoglicol;

- **Caulinites**, identificadas a partir da posição do pico principal a 7,1-7,2 A° (001) e da reflexão (002) a aproximadamente 3,56 A° que não mudam de posição após glicolação mas que desaparecem por aquecimento a 550°C devido à destruição da sua estrutura mineral;

- **Clorites**, de difícil identificação por não ser visível, em todos os difractogramas, a reflexão (001) a cerca de 14 A° e por existir sobreposição das reflexões basais (002) e (004) com as (001) e (002) da caulinite. Assim, o método utilizado para a distinção de ambos os minerais consistiu na identificação dos picos (003) perto de 4,7 A° para a clorite e 2,38 A° para a caulinite, visto que nenhum sofre interferências. A razão entre os picos de caulinite (002)/(003) é de cerca de 10. Se nas amostras em estudo a razão entre as intensidades dos dois picos for muito superior a este valor então, na reflexão a aproximadamente 3,5 A°, existirá significativa contribuição de clorite.

Em todos os difractogramas de raio-X é, ainda, possível identificar picos característicos de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio que, embora não sejam considerados como minerais argilosos, têm geralmente dimensão inferior a 2 µm e desempenham um papel muito importante nos sedimentos das albufeiras em estudo dado os valores muito elevados em que ocorrem, como se verifica na figura 4.8. Devido à sua elevada área de superfície específica e reactividade, estes minerais têm efeitos significativos nos processos químicos envolvidos nos sedimentos. A sua abundante presença nos materiais acumulados no fundo desta albufeira, significa que os sedimentos têm origem em processos de intensa lixiviação ocorridos nos solos ou, mais raramente, nos estádios precoces de decomposição de uma rocha sujeita a alteração (Fonseca, 2002).

Apesar dos difractogramas das duas albufeiras serem muito semelhantes, apresentando reflexões características dos mesmos minerais argilosos, é de salientar que nos difractogramas das amostras recolhidas em Tucuruí é possível observar uma banda a cerca de  $14\text{ A}^\circ$ . Este espaçamento basal, como já foi referido anteriormente, poderá corresponder à reflexão (001) da clorite ou da esmectite. A distinção desta, relativamente aos restantes minerais com reflexão basal (001) também a  $14\text{ A}^\circ$  é feita, como se pode verificar na figura 4.12, pelo aumento do espaçamento basal para  $17\text{ A}^\circ$  na amostra saturada com etilenoglicol e posterior colapso do espaço interfolhetos para  $10\text{ A}^\circ$  por aquecimento a  $550^\circ\text{C}$ .



**Fig. 4.12** - Difractogramas da amostra TUC 19. E – Esmectite, I – Illite, CL – Clorite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaçamentos basais acima dos picos.



### - Análise Semi-Quantitativa

A análise semi-quantitativa por difracção de raios-X é um processo muito complicado e que requer atenção a muitos detalhes, tendo desde há muito tempo sido objecto de inúmeras discussões. As técnicas clássicas têm provado a sua eficácia na semi-quantificação dos minerais, embora o grau de precisão varie consideravelmente, dependendo de erros inerentes ao processo e erros causados pela relativa complexidade do conjunto mineralógico (Moore & Reynolds, 1997; Fonseca, 2002). Qualquer que seja a técnica utilizada, a estimativa semi-quantitativa dos minerais argilosos baseia-se na relação directa entre a intensidade de certos máximos de difracção específicos para cada espécie mineral e os teores das mesmas. Contudo, esta intensidade não depende apenas do teor de cada mineral, mas também da sua composição química e da orientação da amostra (Gomes, 1986; Moore & Reynolds, 1997; Fonseca, 2002). Dada a influência que os defeitos estruturais e a dimensão do grão podem ter na intensidade dos máximos de difracção dos minerais argilosos, é corrente a utilização das áreas dos picos em vez das suas alturas, na estimativa das respectivas proporções (Gomes, 1988).

É conveniente salientar que, uma vez que não existem verdadeiras análises quantitativas em minerais argilosos, será mais lícito encarar estes valores como uma aproximação das proporções relativas das várias espécies minerais existentes nos sedimentos que servirão apenas para comparação das amostras entre si, neste estudo. A análise semi-quantitativa realizada neste trabalho, baseada na relação entre a intensidade dos máximos de difracção específicos de cada mineral e os respectivos teores, seguiu os princípios gerais propostos por Moore & Reynolds (1997) e Fonseca (2002), que a seguir se apresentam.

O cálculo semi-quantitativo dos minerais argilosos foi efectuado nos difractogramas glicolados, onde a proporção relativa de cada mineral foi estimada com base na intensidade integrada das suas reflexões, obtida a partir da razão entre o valor das áreas de um pico previamente seleccionado e o factor intensidade respectivo. O quociente foi convertido em percentagem relativa, considerando para cada amostra, a soma dos valores correspondentes a cada fase mineral igual a 100.

Após resolução do problema da sobreposição de reflexões, a área da reflexão seleccionada para cada mineral, foi obtida por multiplicação da sua altura pela largura a meia altura. No entanto, para a clorite cujas reflexões (002) e (004) estão sobrepostas às (001) e (002) da caulinite, o pico de (001) não é perceptível e o (003) está pouco visível. Então, optou-se por deduzir à área do conjunto CL(004) + C(002), a área do pico C(003) a 2,38 A°, após multiplicação pelo quociente dos respectivos factores de intensidade (C(002)/C(003)), como descrito por Fonseca (2002).

Os factores de intensidade são baseados na intensidade unitária de um mineral seleccionado como base de normalização, sendo tomado como referência a reflexão I(003), à qual se atribuiu o factor 1. O cálculo destes factores é baseado no pressuposto que as intensidades das reflexões (00l) estão relacionadas com o teor do mineral na mistura (Moore & Reynolds, 1997) e, a partir de padrões de composição conhecida, são calculados pela divisão da intensidade das reflexões dos diferentes minerais relativamente à intensidade da reflexão tomada como unitária.

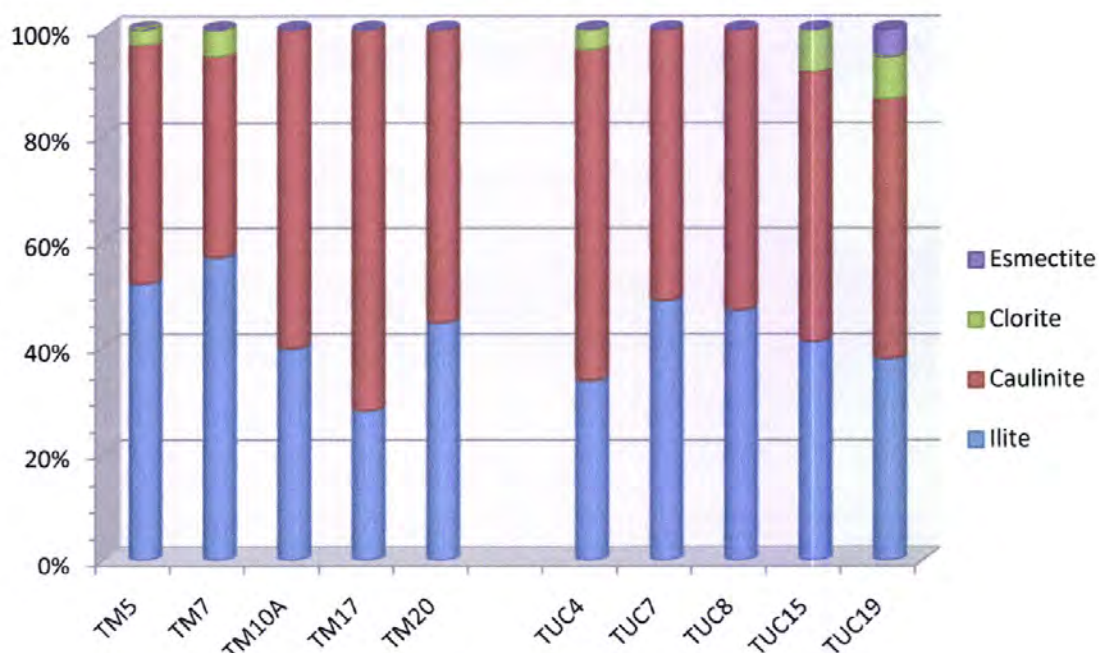
Os factores de correcção da intensidade dos diferentes minerais utilizados neste trabalho foram adaptados de Moore & Reynolds (1997) e Fonseca (2002) e são apresentados na tabela 4.3, assim como as respectivas reflexões basais consideradas.

**Tabela 4.3** – Factores de correcção de intensidade utilizados no cálculo semi-quantitativo minerais argilosos.

Mineral	Reflexão	Factor de Intensidade
Ilite	001	1,30
Esmectite	001	6,96
Caulinite	002	2,18
	003	0,21

Após este procedimento verifica-se que a variação mineralógica apresentada pela totalidade dos sedimentos das duas albufeiras é dominada pelos minerais de ilite e caulinite, existindo algumas amostras onde a clorite é significativa e apenas uma (TUC 19) em que a esmectite é quantificável, como se pode avaliar na figura 4.13.





**Fig. 4.13** – Representação gráfica das proporções relativas de cada mineral argiloso nas amostras das duas albufeiras.

Comparando os dois sistemas e atendendo à diversidade de factores que determinam a sedimentação no seu interior, e que inclui a composição das rochas das bacias de drenagem e as distintas condições climáticas, são óbvias as diferenças registadas na mineralogia da fracção argilosa, os principais componentes dos produtos de meteorização.

Contudo, em climas tropicais, a intensa meteorização das rochas e solos das bacias de alimentação sobrepõe-se à influência directa das litologias de origem explicando a baixa diversidade de minerais argilosos, maioritariamente representados por illite e caulinite, denotando uma elevada evolução mineralógica e os elevados teores de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Fonseca *et al.*, *in litt.*).

A clorite não ocorre em todos os sedimentos mas, quando presente, tem teores muito baixos (< 10%) e no sector Sul de Tucuruí ocorre esmectite, que indica a sua proveniência a partir de rochas basálticas da Formação de Tucuruí que aflora na região Sul da bacia de alimentação. Estes dois minerais são os mais activos física e quimicamente na retenção, fixação e libertação dos nutrientes para a coluna de água ou



para as plantas se os sedimentos forem utilizados com fins agrícolas (Theodoro, 2008; Fonseca *et al.*, *in litt.*).

## 5. Comportamento Geoquímico do Fósforo

### 5.1. Introdução

Considerando como objectivo principal converter um problema clássico no mundo das barragens – o excessivo assoreamento das albufeiras – num recurso global sustentável, foi realizado um estudo alargado sobre as características químicas, físicas e mineralógicas de sedimentos acumulados em 2 distintos sistemas, de forma a verificar a disponibilidade da sua remoção e utilização como solos ou aditivos agrícolas. Para além da recuperação destes sistemas, caracterizados por excesso de sedimentos acumulados, facto que traz como consequência a degradação da qualidade da água, a utilização destes materiais na agricultura pretende igualmente resolver um conflito mundial designado pelo Worldwatch Institute como “a crise silenciosa na economia mundial”, atendendo à escassez e progressiva degradação da generalidade dos solos (Fonseca *et al.*, 2007a).

O fósforo (P) é um elemento chave na eutrofização das águas doces e torna-se o principal elemento a ser estudado no controlo da qualidade da água dos ambientes aquáticos. Uma larga proporção da carga deste elemento que entra num lago é transportada sob forma particulada em associação com os sedimentos e poderá representar uma fonte de reserva de fósforo potencialmente disponível num sistema hídrico. Deste modo, as características dos sedimentos exercem um papel importante na dinâmica do P em sistemas lacustres, dado que a acumulação de sedimentos no fundo dos reservatórios e as suas características mineralógicas e biogeoquímicas, poderão exercer uma importante influência no transporte e destino do P particulado.

Considerando que os sedimentos acumulados nas albufeiras das barragens provêm da sobre-erosão dos solos das bacias de drenagem, que arrasta preferencialmente as partículas de menor dimensão caracterizadas por grande actividade química e física, a sua adição aos solos aumentará a capacidade destes para retenção de água e o teor de um elevado número de nutrientes críticos ao

desenvolvimento vegetal. Embora a natureza dos sedimentos seja condicionada por todos os minerais que entram na sua constituição, apenas os minerais da fracção argilosa têm papel importante na retenção e solubilidade dos elementos químicos. Também, apenas as formas solúveis e de troca destes elementos poderão ser directamente utilizadas pelas plantas constituindo, assim, uma medida directa do seu grau de fertilidade. De entre estes elementos, o fósforo, é um dos constituintes essenciais para o metabolismo das plantas e que se encontra com graves deficiências na maioria dos solos. Para além disso, quando retido nos sedimentos, em virtude do equilíbrio dinâmico entre estes e a água, liberta-se e dissolve-se facilmente.

As formas de fósforo particuladas e dissolvidas que entram nas albufeiras através dos cursos de água, ao encontrarem diferentes condições de temperatura, pH, concentração de nutrientes dissolvidos, vão sofrer um conjunto de transformações através de processos de natureza física, química e biológica, que conduzem à sua sedimentação. Do que entra na massa de água proveniente de fontes exógenas ao sistema, uma parte é rapidamente assimilada pelo fitoplancton e a outra parte tende a sedimentar. O ciclo do P em sistemas aquáticos é, aliás, caracterizado por uma contínua deposição e uma imobilização temporal ou permanente nos sedimentos (Fonseca, 2002).

Os mecanismos mais comuns que envolvem a transferência do P dissolvido da água para o sedimento são de natureza química, física e biológica, sendo de salientar: adsorção nas partículas coloidais dos sedimentos, precipitação com óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e cálcio e substituição isomórfica. Uma pequena proporção do fósforo pode ainda manter-se em fase solúvel nos sedimentos sob a forma de ião ortofosfato primário ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) e secundário ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) constituindo estas, as formas mais prontamente disponíveis para as plantas (Santos, 1996; Fonseca, 2002; Pardo *et al.*, 2003b) no caso dos sedimentos serem aproveitados para uso agrícola. O P sob a forma particulada, geralmente retido por adsorção ou fixação no interior da estrutura de partículas de dimensão coloidal (minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe e Al) sedimenta, associado a estas partículas (Aminot e Andrieux, 1996).



A nomenclatura para as diferentes formas do fósforo presentes em solos, sedimentos, águas ou material residual varia na literatura. No entanto, as formas de P no solo são também difíceis de uniformizar com algum consenso razoável devido ao número de disciplinas envolvidas (por exemplo, agrónomos, limnologistas, hidrologistas). Assim, qualquer terminologia que possa ser utilizada em interpretações ou conclusões deve ser claramente definida (Pierzynski, 2000).

## 5.2. Validação do Método Instrumental de Análise

A qualidade analítica de uma metodologia é detalhadamente avaliada na fase da sua montagem e optimização através do processo de validação do método instrumental de análise, forma genérica de designar todas as averiguações efectuadas de modo a demonstrar que o método, nas condições em que é praticado, exhibe as características necessárias para fornecer resultados com qualidade adequada para os fins a que se destinam.

Neste trabalho tornou-se importante e necessário validar o método de detecção e quantificação do fósforo (método do azul de molibdénio) utilizado em todos os extractos e que se baseou no método desenvolvido por Murphy e Riley em 1962, tal como mencionado em 3.7.2. Para tal, efectuou-se uma calibração analítica recorrendo a uma solução padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e ao traçado de uma recta de calibração, sendo efectuado um controlo rigoroso das seguintes etapas:

- selecção do comprimento de onda mais apropriado;
- definição da zona linear de trabalho;
- definição da zona de concentrações de trabalho, consoante as concentrações previstas para as amostras;
- preparação cuidada das soluções padrão de calibração;
- tratamento das amostras (diluição), quando necessário, por forma a que as suas concentrações se encontrem dentro da gama de concentrações dos padrões;
- controlo da recta de calibração durante os períodos de trabalho (calibração diária), através do uso de dois padrões de controlo (dos dois pontos extremos da recta) e do branco, para validação da recta (IPAC, 2005).

O critério de aceitação estabelecido para a recta de calibração baseou-se no valor do coeficiente de correlação ( $r$ ), para avaliar o grau de linearidade dos pontos experimentais, que, tal como sugerido por Castro (2001), deve apresentar valores iguais ou superiores a 0,9990 para uma recta traçada com um branco e pelo menos três padrões. Para a calibração diária foi definido o critério de aceitação de  $\pm 10\%$  relativamente à calibração estabelecida.

Na selecção do comprimento de onda mais adequado verificou-se que na bibliografia consultada não existia uma uniformidade sendo apresentados diferentes valores que variavam entre os 650 nm (INIAP), 700 (Ruban *et al.*, 2001a) ou 712 nm (Tiessen e Moir, 1993) até aos 880 nm (Olsen e Sommers, 1982; Grennberg *et al.*, 1998; Ruban *et al.*, 1999; Sharpley, 2000), 882 nm (Pardo *et al.*, 1998; Pardo *et al.*, 1999; Pardo *et al.*, 2003a; Pardo *et al.*, 2003b) e 890 nm (Pansu e Gautheyrou, 2006). Então, de forma a perceber-se qual o comprimento de onda indicado para a quantificação do fósforo foi efectuado um varrimento do espectro de um padrão contendo complexo de cor azul (compostos de azul de molibdénio). Na figura 5.1 é possível observar que realmente existem dois picos individualizados de absorvência máxima a cerca de 700 nm e 880-890 nm.

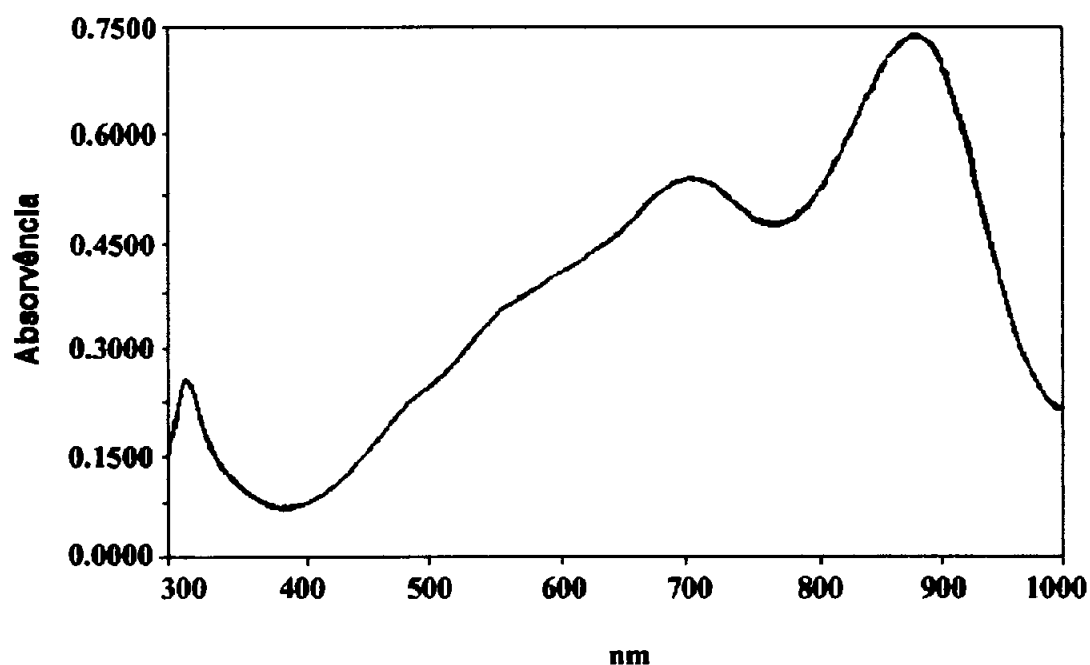


Fig. 5.1 – Espectro de compostos de azul de molibdénio.

Segundo Ruban *et al.* (2001a) não se observam diferenças entre os resultados obtidos com um comprimento de onda de 700 nm e os resultantes de comprimentos de onda na ordem dos 800 nm. No entanto, é sabido que a escolha do comprimento de onda tem efeito no desempenho característico do método colorimétrico, em particular na sua sensibilidade (Ruban *et al.*, 2001a), pelo que se optou pelo maior valor de comprimento de onda (890 nm) para efectuar as leituras dos extractos.

Do ponto de vista analítico, a presença de uma espécie num sistema pode ser encarada de forma qualitativa, se for conhecida a quantidade mínima que pode ser detectada, ou de forma quantitativa, se for conhecida a quantidade mínima que pode ser determinada com exactidão e reprodutibilidade, aplicando a metodologia seleccionada. Os conceitos de limite de detecção (Ld), e limite de quantificação (Lq) devem ser entendidos, segundo o IPAC (2005), conforme recomendado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), isto é:

- o limite de detecção corresponde ao início da gama em que é possível distinguir com uma dada confiança estatística (normalmente 95%), o sinal do branco do sinal da amostra, e como tal indicar se o analito em questão está ausente ou presente; a gama entre o Ld e o Lq deve ser entendida como uma zona de detecção qualitativa (fig. 5.2), e não quantitativa;
- o limite de quantificação corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação (incerteza relativa) do sinal se reduziu a valores razoáveis (normalmente 10%) para se poder efectuar uma detecção quantitativa (fig. 5.2).

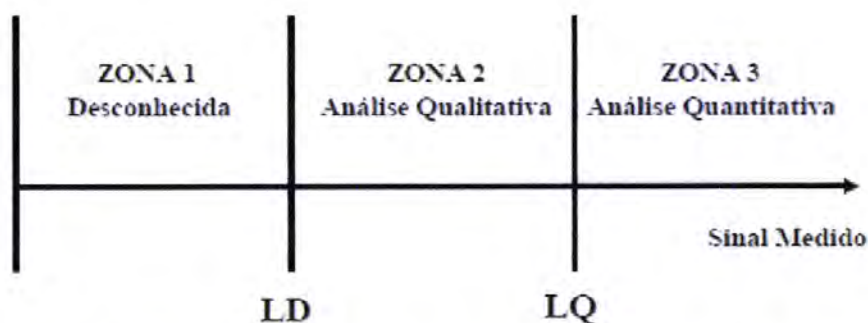


Fig. 5.2 – Representação das três principais zonas analíticas.



É importante evitar a divulgação da presença do analito quando ele, realmente, está ausente, mas é igualmente importante evitar reportar que o analito está ausente quando na realidade está presente (Miller e Miller, 2005). Seguindo as recomendações da IUPAC, o valor do limite de detecção situa-se acima do sinal médio do branco ( $x_0$ ), a cerca de 3 vezes o desvio-padrão do branco ( $L_d = x_0 + 3,3 s_0$ ), enquanto o limite de quantificação situa-se a 10 vezes o referido desvio-padrão ( $L_q = x_0 + 10 s_0$ ) (Pardo *et al.*, 1998; IPAC, 2005; Miller e Miller, 2005).

Segundo o IPAC (2005), podem ser usados dois métodos para o cálculo dos referidos limites:

- ❖ a partir de uma série de ensaios com um branco representativo (ou um padrão de baixa concentração, caso o branco não tenha flutuação significativa), e calculando a respectiva média e desvio-padrão; recomenda-se que sejam usados brancos independentes para obter esta estimativa (dias diferentes, condições de rotina);
- ❖ a partir da estatística de mínimos quadráticos da recta de calibração, admitindo-se que o desvio-padrão da estimativa ( $S_{y/x}$ ) representa o desvio-padrão do branco, e interpolando o correspondente valor em concentração obtém-se:

$$L_d = \frac{3,3 s_0}{\text{declive}} \quad L_q = \frac{10 s_0}{\text{declive}} \quad s_0 \approx S_{y/x} \approx \sqrt{\frac{\sum(y_{\text{teórico}} - y_{\text{experimental}})^2}{n-2}}$$

Este último método foi o utilizado no presente trabalho tendo-se recorrido a uma gama de linearidade entre 0 e 1,0 mg P L<sup>-1</sup>, da qual resultou uma recta de calibração com um coeficiente de correlação ( $r$ ) de 0,9995, como se pode observar no anexo D, e que apresenta um **limite de detecção de 0,04 mg P L<sup>-1</sup>** e um **limite de quantificação de 0,13 mg P L<sup>-1</sup>**. De referir que a equação da recta obtida directamente no espectrómetro de UV/Vis é igual à referida anteriormente pelo que se optou por registar os valores de concentração lidos directamente, em mg P L<sup>-1</sup>, e não os valores de absorvência para posterior cálculo das concentrações de fósforo. Os valores registados são

posteriormente convertidos em mg P kg<sup>-1</sup> (de sedimento seco) utilizando os respectivos factores de diluição.

Convém, ainda, salientar que todos os resultados apresentados a seguir foram sujeitos a um tratamento estatístico para que o valor médio apresentado seja o mais real possível. Para isso foi efectuada uma análise aos *outliers*, isto é, às observações (resultados) extremas, não características, que apresentam resíduos que são consideravelmente superiores, em valor absoluto, aos resíduos das outras observações (por exemplo, mais de dois desvios-padrão relativamente à média) (Maroco, 2007). Existe quem argumente que nunca se deve rejeitar um valor a menos que se saiba que existiu um erro no procedimento que originou essa medição em particular. Outros há que preferem repetir a medição questionável várias vezes para terem uma maior confiança que se trata realmente de um *outlier*. A decisão é de cada um e é subjectiva (Harris, 1999).

No presente trabalho optou-se por rejeitar todos os resultados que são considerados *outliers*, não os incluindo nos valores médios e desvios-padrão apresentados. Foi, então, necessário recorrer a uma forma de classificar os resultados obtidos para cada amostra não esquecendo que, de cada amostra, foi extraído o fósforo em duplicado e foram realizadas três leituras de cada extracto. Assim, recorreu-se ao teste recomendado pela ISO (International Standardization Organization) para determinação de outliers - **teste de Grubbs** (Ruban *et al.*, 1999; Ruban *et al.*, 2001a; Miller e Miller, 2005). Este teste compara o desvio do valor suspeito em relação à média da amostra com o desvio padrão da mesma, tendo como hipótese que todas as medições provêm da mesma população, e calcula-se o G:

$$G = \frac{|\text{valor suspeito} - \bar{x}|}{s}$$

onde a média ( $\bar{x}$ ) e o desvio padrão ( $s$ ) são calculados com o valor suspeito incluído.

Os valores críticos de G a partir dos quais se rejeita a hipótese apresentada anteriormente, para um nível de significância de 0,05 ou probabilidade de significância de 5%, são apresentados na tabela 5.1. Se o valor de G calculado exceder o valor crítico então o valor suspeito é rejeitado sendo considerado um *outlier* (Miller e Miller, 2005).

**Tabela 5.1 – Valores críticos de G (P = 0,05)  
(retirada de Miller e Miller, 2005)**

Tamanho da amostra	Valor crítico
3	1,155
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020
8	2,126
9	2,215
10	2,290

### 5.3. Fósforo Disponível

Visto que o teor de fósforo total no solo ou sedimento não reflecte a sua disponibilidade para as plantas, torna-se imprescindível avaliar o P disponível para estas (Gatiboni, 2003; Rocha *et al.*, 2005). Segundo Teófilo e Frota (1982), o conceito de disponibilidade de fósforo proposto por Bray (1948) relaciona a quantidade do nutriente independentemente da sua forma, em determinado momento, com o crescimento do vegetal. Das diferentes formas de fósforo retidas nos sedimentos, apenas o fósforo inorgânico solúvel sob a forma de ião ortofosfato é directamente disponível e assimilável pelas plantas aquáticas, sendo os seus elevados teores os principais responsáveis pela eutrofização das albufeiras. Nos solos, é também esta forma de fósforo que as plantas terrestres mais prontamente assimilam sendo a sua concentração uma medida do grau de fertilidade (Santos, 1996; Fonseca, 2002; Varennes, 2003). Assim, os métodos de avaliação da fertilidade do solo sugerem a fracção inorgânica de P como indicadora da disponibilidade deste nutriente para as culturas, contudo sabe-se que a fracção orgânica contribui significativamente para o fornecimento de P pelo processo de mineralização (Rocha *et al.*, 2005).

Existe uma elevada diversidade de métodos para avaliar o fósforo disponível que vão desde métodos rápidos, susceptíveis de ser usados em pleno campo, e que dão apenas uma informação semiquantitativa, até métodos laboratoriais que, embora nunca dando, em absoluto, a verdadeira disponibilidade do fósforo do solo (ou sedimento)



para a planta, fornecem indicações com grande interesse. De facto, estes métodos baseiam-se no pressuposto de que as quantidades de P extraídas por determinados reagentes equivalem aquelas que as raízes das plantas seriam capazes de absorver (Tiessen e Moir, 1993; Santos, 1996).

As soluções extractantes utilizadas nos diferentes métodos para determinação do nível de fósforo, segundo Tiessen e Moir (1993), Sims (2000) e Varennes (2003), devem de obedecer a várias características:

- devem ser fáceis de preparar e conservar, e não devem exigir cuidados especiais na sua eliminação;
- devem dissolver rapidamente o fósforo, tornando-se a concentração no extracto constante ao fim de cerca de 30 minutos;
- devem manter a matéria orgânica e as argilas floculadas;
- não devem causar reprecipitação do fósforo extraído;
- não devem conter substâncias que interfiram com o doseamento posterior do fósforo.

Os métodos mais usados a nível mundial são os de Mehlich I e III, Bray 1 e Olsen (Sims, 2000; Varennes, 2003; Rocha *et al.*, 2005). Em Portugal, como já foi referido em 3.7.1.a), utiliza-se a solução extractante de Égner-Riehm que, tratando-se de uma solução ácida, é indicada para regiões de solos ácidos (Varennes, 2003). Neste método são utilizadas soluções diluídas de ácidos fracos (pH entre 3,65 e 3,75) em que os aniões orgânicos presentes nestas soluções têm influência sobre a extracção através de dois mecanismos: a) os aniões lactato formam complexos com os catiões da superfície das partículas do solo, libertando o P; b) os aniões orgânicos substituem o P adsorvido no solo, reduzindo a sua readsorção por bloquear os sítios de adsorção (Silva e Raij, 1999).

Apesar de estarmos na presença de quantidades significativas de fósforo, como foi referido em 4.4, em que os teores das formas totais deste elemento, que é considerada como uma forma de reserva, têm valores que podem ser considerados médios ou mesmo elevados (no caso de Tucuruí), as quantidades de fósforo disponível determinadas nos sedimentos dos dois sistemas em estudo são particularmente baixas como se pode observar na tabela 5.2.

Os valores da fracção total de fósforo (P total) foram determinados no laboratório Actlabs (Canadá) e os resultados enviados em percentagem de  $P_2O_5$ , pelo que existiu a necessidade de convertê-los em valores de  $mg\ P\ kg^{-1}$  para posteriores comparações. Para tal considerou-se que  $mg/kg = \% (m/m) \times 10000$  e utilizou-se, com base nas respectivas massas moleculares, o factor de conversão de 0,4364 para transformar o  $P_2O_5$  em P.

**Tabela 5.2** – Valores de fósforo: total, disponível (valor médio e desvio padrão) e percentagem de P disponível.

Amostra	P total (% $P_2O_5$ )	P total ( $mg\ P\ kg^{-1}$ )	P disponível ( $mg\ P\ kg^{-1}$ )	P disponível (%)
TM5	0,19	829	1,5 ( $\pm 0,2$ )	0,2
TM7	0,17	742	1,6 ( $\pm 0,5$ )	0,2
TM10A	0,18	786	1,6 ( $\pm 0,2$ )	0,2
TM17	0,18	786	1,6 ( $\pm 0,1$ )	0,2
TM20	0,16	698	1,5 ( $\pm 0,3$ )	0,2
TUC 4	0,15	655	6,2 ( $\pm 0,3$ )	1,0
TUC 7	0,22	960	10,7 ( $\pm 0,4$ )	1,1
TUC 8	0,30	1309	15,7 ( $\pm 1,5$ )	1,2
TUC 15	0,20	873	13,8 ( $\pm 0,9$ )	1,6
TUC 19	0,12	524	7,3 ( $\pm 1,3$ )	1,4

Tendo em conta, para o método de Egnér-Riehm, os valores considerados médios para a maioria dos solos, segundo alguns autores entre 20 e 45  $mg\ P\ kg^{-1}$  (Santos, 1996; Fonseca, 2002 e Singh *et al.*, 2005), os sedimentos destas albufeiras têm valores baixos. A albufeira de Três Marias apresenta valores muito baixos que correspondem a apenas 0,2 % da fracção total enquanto que Tucuruí apresenta valores superiores que atingem entre 1 a 1,6 % do fósforo total. Segundo Almeida *et al.* (2003), devido ao seu carácter ácido, textura muito argilosa e, principalmente pelo elevado teor em óxidos de ferro, os latossolos desenvolvidos a partir de basaltos do Sul do Brasil (como os solos da bacia de drenagem de Três Marias) apresentam elevada capacidade de fixação de fósforo e baixa quantidade de P disponível.

De salientar que, como se pode confirmar no anexo E.1, os valores de fósforo determinados para as diferentes amostras de sedimentos de Três Marias encontram-se



abaixo dos valores determinados como limites de detecção e quantificação. Foi, no entanto, necessário transformar os Ld e Lq, obtidos para a recta de calibração em mg P L<sup>-1</sup>, para valores de mg P kg<sup>-1</sup> utilizando os factores de diluição, calculados a partir das massas das amostras e do volume de extracção utilizados, tendo-se obtido 2 mg kg<sup>-1</sup> para o Ld e 6,5 mg kg<sup>-1</sup> para o Lq. Embora os referidos valores devessem ser apresentados como inferiores ao valor numérico correspondente ao limite de quantificação (< Lq) (IPAC, 2005), optou-se por apresentar os valores determinados, apesar de poderem ser irreais, para melhor se visualizar a dimensão da quantidade de fósforo extraído em cada amostra.

Se, por um lado, na avaliação da disponibilidade do fósforo tem-se a dificuldade de medir, com um extractor químico, todo o P “disponível” para as plantas (Silva e Raij, 1999), por outro temos que o fósforo determinado espectroscopicamente por UV-Vis é o P reactivo solúvel associado a formas inorgânicas de ortofosfato (O’Halloran, 1993; Pardo *et al.*, 1998; Hoyle, 2004; Pardo *et al.*, 2004) e nos sedimentos o fósforo pode ser encontrado nas formas orgânicas e inorgânicas (Pettersson, 1988; Pardo *et al.*, 2003b).

Para além disto, os fenómenos de adsorção e precipitação do fósforo inorgânico são os principais processos que influenciam a disponibilidade deste elemento para as plantas (Santos, 1996; Varennes, 2003) podendo estar adsorvido em colóides formados por argilas, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e matéria orgânica, precipitados aquando da associação com minerais de Ca e até mesmo incluído na estrutura de minerais muito resistentes e nas camadas cristalinas de alguns silicatos (Santos, 1996; Pardo *et al.*, 2003b; Varennes, 2003).

Existem, ainda, factores ambientais que afectam a libertação/disponibilidade do fósforo a partir dos sedimentos, sendo os mais relevantes a temperatura, pH, potencial redox e condições hidrológicas (Jin *et al.*, 2006). O fósforo está mais “disponível” num estreito intervalo de pH entre pH 6 e pH 7 (como se pode observar na figura 4.7) e fora deste intervalo existe associado a várias formas minerais, dependendo dos minerais presentes e do pH do meio (Harstad, 2005). Segundo Sparks (1995), para baixos valores de pH, como os que caracterizam estes sedimentos, os oxidrilos que revestem a superfície externa de minerais como a caulinite (presente em grande quantidade nas



amostras estudadas) podem ser total e facilmente substituídos por aniões existentes no meio, de que é exemplo o ião fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Estes ficam adsorvidos com grande energia de retenção nos locais de troca, o que leva a uma acentuada diminuição da sua solubilidade.

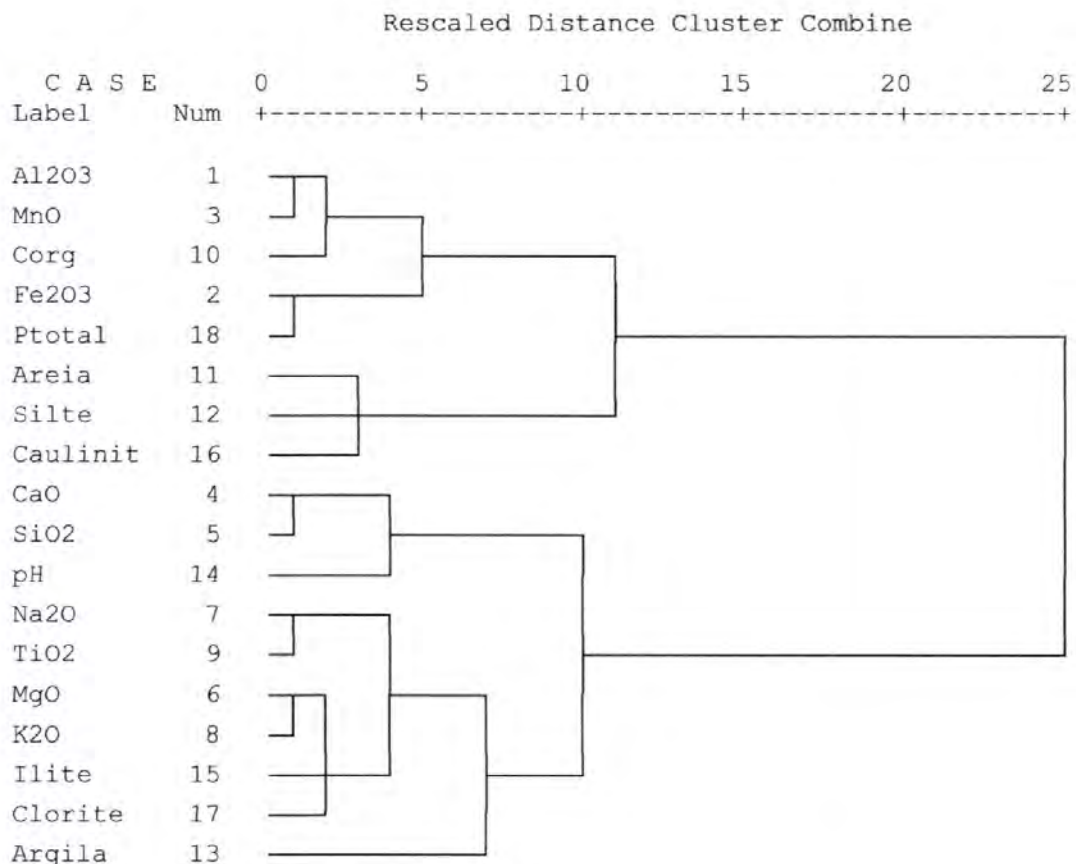
Por outro lado, nos óxidos e hidróxidos de Fe a forte retenção dos iões fosfato é facilitada, tal como na caulinite, pela substituição dos iões  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}^{2-}$  superficiais por iões  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , os quais se ligam fortemente aos locais de carga positiva dos  $\text{Fe}^{3+}$  expostos, e ainda pela substituição dos iões  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  o que lhes confere, por cada ião substituído, uma carga positiva adicional com grande capacidade de adsorção dos aniões fosfato (Sparks, 1995; Fonseca, 2002).

As concentrações de fósforo disponível e total não são indicadores seguros pois são dependentes das características dos sedimentos e das condições do meio em que se encontram (Pellegrini, 2005). Esta baixa disponibilidade de fósforo observada para os sedimentos dos dois sistemas em estudo deve-se, possivelmente, à forte retenção e imobilização do P por parte dos constituintes minerais e orgânicos dos sedimentos e pelas características do meio, com valores de pH ácidos. Então, para um melhor conhecimento dos processos biogeoquímicos e mineralógicos responsáveis pela baixa disponibilidade do P procedeu-se a um estudo mais pormenorizado das formas de P inorgânico presentes nas amostras em estudo.

## 5.4. Associações Geoquímicas

Numa primeira fase recorreu-se a técnicas exploratórias da análise estatística multivariada para identificar as associações geoquímicas existentes entre o elemento em estudo (fósforo) e todos os outros elementos que caracterizam as amostras de sedimentos. O objectivo desta etapa passa por identificar as possíveis ligações estabelecidas e os diferentes mecanismos que influenciam o comportamento do fósforo, de maneira a se delinear uma estratégia de estudo e de extracção das diferentes formas em que o elemento em questão se possa encontrar.

Recorreu-se a um *software* de manipulação, análise e apresentação de resultados de análise de dados, conhecido por SPSS 15.0 (*Statistical Package for the Social Sciences*) e efectuou-se uma análise de grupos ou de *Clusters* para providenciar um melhor conhecimento das relações entre os componentes dos sedimentos (Katsaounos *et al.*, 2007). Esta técnica permite agrupar sujeitos ou variáveis em grupos homogêneos relativamente a uma ou mais características comuns em que cada observação pertencente a um determinado *Cluster* é similar a todas as outras pertencentes a esse *Cluster*, e é diferente das observações pertencentes aos outros *Clusters* (Miller e Miller, 2005; Katsaounos *et al.*, 2007; Maroco, 2007). Quando a análise de *Clusters* tem como objectivo o agrupamento de variáveis (como neste caso em estudo) as medidas de semelhança apropriadas são os coeficientes de correlação amostrais (Maroco, 2007) tendo sido utilizado o coeficiente de correlação de Pearson. Nas figuras 5.3 e 5.4 são apresentados os dendogramas produzidos pelo SPSS considerando todas as variáveis apresentadas para a caracterização física, química e mineralógica das amostras.



**Fig. 5.3** – Dendograma da análise de *Clusters* das variáveis da albufeira de Três Marias.

Como se pode observar, para as amostras de sedimentos recolhidas na albufeira de Três Marias existe uma medida de semelhança muito próxima entre os valores de fósforo total e a percentagem de  $Fe_2O_3$  presente. Estes, por sua vez, estão bastante próximos das variáveis  $Al_2O_3$ ,  $MnO$  e carbono orgânico (Corg) e associam-se às características texturais areia, silte e caulinite, a uma maior distância. Serão estas, portanto, as variáveis que ao se encontrarem fortemente correlacionadas, irão influenciar o dinamismo do fósforo no sistema em estudo. Este dendograma sugere que existem 2 clusters de variáveis em que todas as outras pertencerão ao *cluster* “dissemelhante”.

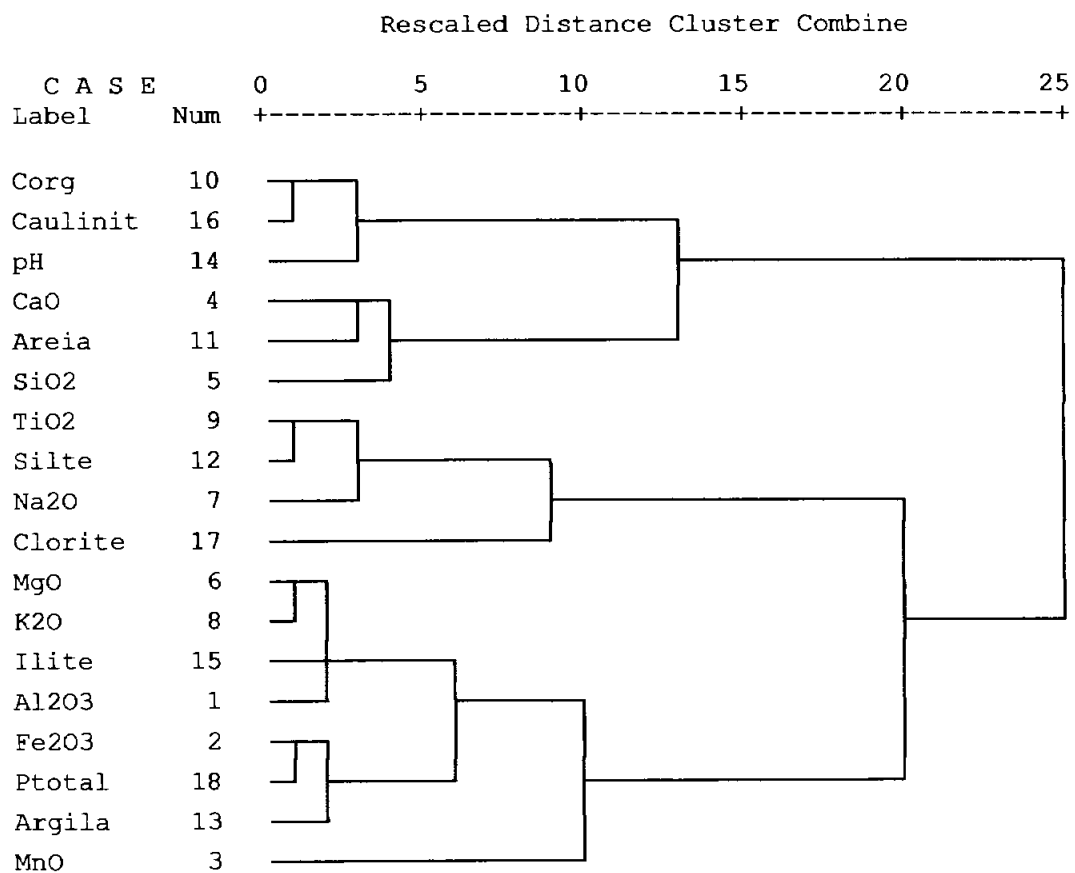


Fig. 5.4 – Dendograma da análise de *Clusters* das variáveis da albufeira de Tucuui.

Relativamente à albufeira de Tucuui, o dendograma da análise de *clusters* das variáveis que caracterizam as amostras (fig. 5.4) sugere que existem 3 *clusters* estando o fósforo fortemente correlacionado, novamente, com a percentagem de  $Fe_2O_3$  e bastante próximo da fracção argila. Neste *cluster* podem, ainda, ser incluídas as variáveis  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$  e ilite e, mais distante, a variável  $MnO$ .



Desta análise é possível concluir que, apesar de se tratar de sistemas com diferenças significativas na geologia das bacias de drenagem, as variáveis que mais se correlacionam com o fósforo são as mesmas. Assim, existe uma proximidade entre este e os óxidos de alumínio e manganês, tal como das características texturais e mineralógicas. Aparentemente sem grande influência encontram-se o pH, carbono orgânico e os óxidos de cálcio.

Ainda utilizando o SPSS procedeu-se ao cálculo de medidas de associação – também designadas por coeficientes de correlação - entre variáveis, que quantificam a intensidade e a direcção da associação entre duas variáveis. Para tal recorreu-se ao coeficiente de correlação de Bravais-Pearson que mede a intensidade e a direcção da associação de tipo linear entre duas variáveis quantitativas, a partir da variância comum (covariância) (Maroco, 2007).

Na tabela 5.3 são apresentados os resultados obtidos para os coeficientes de correlação entre as diferentes variáveis e o P total presente nas albufeiras de Três Marias e Tucuruí. A validade de cada correlação foi verificada com base no cálculo do nível de significância, para uma dimensão amostral de 5, tendo-se considerado significativas as que apresentam um valor inferior a 0,05 (Fonseca *et al.*, 2006b). Através da utilização deste valor crítico foi apurado que tanto na albufeira de Três Marias como na de Tucuruí existe uma correlação significativa entre o P total e os óxidos de ferro, tal como se tinha concluído na análise de *clusters*. A este nível de significância (5 %), na albufeira de Três Marias existe correlação negativa significativa com o SiO<sub>2</sub> e pH, querendo isto dizer que estas variáveis tendem a evoluir no sentido contrário, isto é quando uma aumenta a outra diminui, enquanto que em Tucuruí a quantidade de argila correlaciona-se significativamente com o P total, reforçando os resultados da análise de *clusters*.

Analisando cuidadosamente a referida tabela constata-se que, para ambos os sistemas em estudo, aquelas variáveis que, na análise de *clusters*, foram colocadas no mesmo *cluster* do P total são as que apresentam maiores coeficientes de correlação com esta variável apesar de não serem significativas ao nível dos 5%. No entanto, uma correlação mede pura e simplesmente a associação entre variáveis sem qualquer

implicação de causa e efeito entre ambas (Maroco, 2007), pelo que é de todo pertinente prosseguir com o estudo das possíveis ligações estabelecidas e os diferentes mecanismos que influenciam o comportamento do fósforo nestes sistemas hídricos tropicais.

**Tabela 5.3** – Coeficientes de correlação de Pearson entre o P total e todas as variáveis que caracterizam as amostras de sedimentos (n = 5).

Elemento	Três Marias	Tucuruí
	P total	P total
	Correlação de Pearson (nível de significância) (n = 5)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,770 (0,128)	0,809 (0,097)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,980* (0,003)	0,941* (0,017)
MnO	0,724 (0,167)	0,342 (0,573)
CaO	-0,820 (0,087)	-0,726 (0,165)
SiO <sub>2</sub>	-0,898* (0,038)	-0,869 (0,056)
MgO	-0,167 (0,788)	0,712 (0,178)
Na <sub>2</sub> O	-0,348 (0,565)	-0,443 (0,455)
K <sub>2</sub> O	-0,309 (0,613)	0,533 (0,355)
TiO <sub>2</sub>	-0,592 (0,293)	0,016 (0,979)
Corg	0,507 (0,383)	0,014 (0,982)
Areia	0,136 (0,827)	-0,762 (0,134)
Silte	-0,321 (0,599)	-0,208 (0,737)
Argila	0,303 (0,620)	0,889* (0,043)
pH	-0,963* (0,009)	-0,186 (0,765)
Ilite	-0,117 (0,851)	0,791 (0,111)
Caulinite	0,084 (0,893)	-0,143 (0,818)
Clorite	0,094 (0,881)	-0,711 (0,178)

\* Correlação significativa ao nível 0,05



## 5.5. Fósforo Inorgânico vs Fósforo Orgânico

O fósforo é depositado nos sedimentos sob a forma mineral (inorgânica) ou orgânica (Pettersson *et al.*, 1988; Groot e Golterman, 1990; Gomez *et al.*, 1999; Pardo *et al.*, 2003b), sendo a forma inorgânica a que se encontra em solução, quase exclusivamente na forma de ortofosfatos, que é a única forma de P passível de ser consumido directamente pelas plantas e algas (Hesse, 1971; Harstad, 2005; Rocha *et al.*, 2005; Pansu e Gautheyrou, 2006; Ribeiro *et al.*, 2008). Apesar das formas orgânicas de fósforo não estarem directamente disponíveis para a nutrição das plantas, elas constituem a principal fonte de P disponível (Hesse, 1971) principalmente em regiões tropicais e subtropicais com solos altamente meteorizados em que a mineralização é muito rápida (Varenes, 2003). Como esta vai ser efectuada por microrganismos, consequentemente, decorrerá com maior ou menor rapidez consoante encontrarem melhores ou piores condições de vida (Santos, 1996), sendo neste caso favorecida devido à elevada temperatura característica destas regiões.

O fósforo orgânico (Porg) nos sedimentos estabelece associações que incluem complexos húmicos e fúlvicos, ésteres de fosfatos e fosfatos de açúcares (Pardo *et al.*, 2003b), para além dos fosfatos de inositol, fosfolípidos e ácidos nucleicos geralmente presentes nos solos (Hesse, 1971; Zhang e Kovar, 2000; Harstad, 2005; Pansu e Gautheyrou, 2006) pelo que a sua concentração depende de factores ambientais como a temperatura, o grau de humidade dos solos e o tipo de compostos orgânicos presentes (Harstad, 2005). Assim, dependendo do tipo de solo de origem, das condições climáticas e da actividade dos microrganismos, o Porg pode representar de 20 a 80 % do P total (Gatiboni, 2003; Pansu e Gautheyrou, 2006).

Por tudo isto torna-se necessário e interessante quantificar a fracção orgânica do fósforo. No entanto, o estudo do P orgânico é extremamente complexo devido à diversidade de formas orgânicas mas também porque ocorrem transformações permanentes sob a influência de microrganismos (Pansu e Gautheyrou, 2006). Assim, o P orgânico não é medido directamente mas, estimado através da diferença entre o P total (P<sub>tot</sub>) e o P inorgânico (P<sub>inorg</sub>) determinados, tanto por técnicas de extracção como por ignição. Neste estudo utilizou-se a técnica de ignição por ser muito mais



simples, menos trabalhosa e mais precisa do que os métodos de extracção (Olsen e Sommers, 1982), apresentar taxas de recuperação de Porg maiores (Hesse, 1971) e ser a mais indicada para comparações de tratamentos com o mesmo tipo de amostras (O'Halloran, 1993).

Na técnica utilizada o Porg é convertido em Pinorg por oxidação (550°C) antes da extracção ácida. Posteriormente, uma amostra queimada e uma não queimada são extraídas com uma solução ácida e a diferença entre o Ptot (amostra queimada) e o Pinorg (amostra não queimada) é considerada o Porg. Na tabela 5.4 são apresentados os valores médios obtidos tanto de Ptot como de Pinorg e, conseqüentemente, de Porg, estando todos os resultados nos anexos E.2 e E.3.

**Tabela 5.4 – Valores médios de P total (Ptot), P inorgânico (Pinorg), respectivos desvios-padrão, e P orgânico (Porg), obtidos pelo método de ignição, e razão entre Pinorg e Porg.**

Amostra	Ptot (mg P kg <sup>-1</sup> )	Pinorg (mg P kg <sup>-1</sup> )	Porg (mg P kg <sup>-1</sup> )	Pinorg/Porg
TM 5	38,1 (±1,3)	27,3 (±2,4)	10,8	2,5
TM 7	66,3 (±4,2)	24,6 (±1,1)	41,7	0,6
TM 10A	51,5 (±3,2)	23,5 (±1,7)	28,0	0,8
TM 17	70,1 (±9,2)	25,8 (±3,4)	44,4	0,6
TM 20	55,4 (±8,1)	29,8 (±4,3)	25,6	1,2
TUC 4	35,4 (±0,9)	24,8 (±1,7)	10,6	2,3
TUC 7	58,1 (±5,6)	43,8 (±5,9)	14,3	3,1
TUC 8	56,7 (±2,2)	54,4 (±7,5)	2,4	23,1
TUC 15	71,5 (±8,9)	54,8 (±4,0)	16,7	3,3
TUC 19	39,2 (±5,0)	17,8 (±2,6)	21,4	0,8

Numa primeira análise verifica-se que os valores de P total obtidos através deste método são apenas 5 a 10 % dos obtidos pelo laboratório Actlabs e apresentados anteriormente na tabela 5.2, em que esses valores expressam a totalidade do fósforo

em cada amostra de sedimento. Tal fica a dever-se quer ao método de extracção utilizado quer à técnica de quantificação do fósforo.

No método de ignição é utilizada como extractante uma solução ácida de forma a converter o material insolúvel em formas solúveis apropriadas para o procedimento colorimétrico de quantificação, enquanto o laboratório Actlabs utiliza uma técnica de fusão que garante que toda a amostra é dissolvida incluindo os silicatos. Suspeita-se que a subestimação do P total pela digestão ácida deve-se à incapacidade destes métodos para extrair o fósforo de inclusões de maior energia, como a apatite (Bender e Wood, 2000). De referir, ainda, que a solução ácida utilizada não destrói a estrutura dos silicatos, não sendo, portanto, doseado todo o P existente nestas estruturas cristalinas. A capacidade de uma digestão ácida para extrair o fósforo de inclusões depende, segundo Bender e Wood (2000), do ácido ou combinações de ácidos utilizados sendo que a extracção efectiva geralmente segue a ordem: fusão > digestão HF > Digestão HClO<sub>4</sub> > N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > ignição. Significa isto que estamos na presença de amostras em que o fósforo estabelece ligações relativamente fortes nas diferentes inclusões.

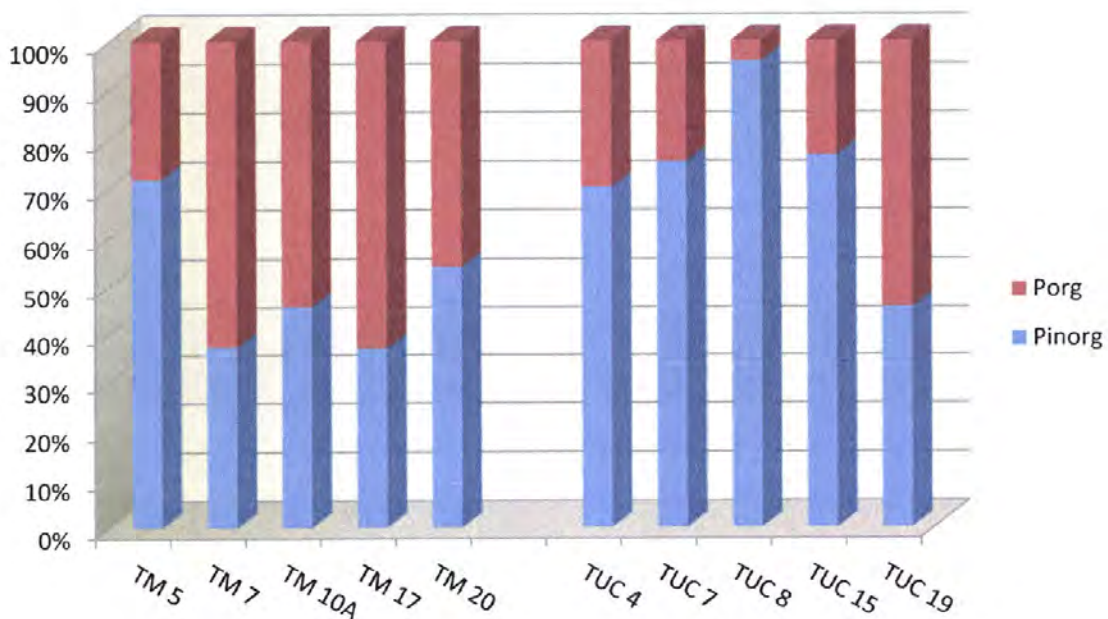
Outro dos motivos para a existência de uma discrepância acentuada dos resultados relaciona-se com a técnica utilizada para a quantificação do fósforo. No Actlabs utilizaram uma técnica atómica – ICP-AES – que estima a quantidade total, isto é todas as formas químicas, de fósforo na amostra enquanto o procedimento colorimétrico com espectrometria de UV-Vis apenas determina a quantidade de P inorgânico que reage com o reagente de desenvolvimento da cor (Pardo *et al.*, 1998, 2004; Ruban *et al.*, 1999; Pierzynski, 2000; Pansu e Gautheyrou, 2006), pelo que os resultados não são directamente comparáveis. No entanto, todos os resultados obtidos de P<sub>tot</sub> e P<sub>inorg</sub> encontram-se acima do valor do limite de quantificação determinado (16,25 mg P kg<sup>-1</sup>).

Para além disto, o método de ignição utilizado apresenta, como todos os métodos, algumas desvantagens que resultam tanto em subestimação como em estimação excessiva do P orgânico dependendo das características das amostras analisadas (Olsen e Sommers, 1982). A extracção pode originar uma subestimação do P<sub>org</sub> devido à mineralização deste, por hidrólise ácida, durante o tratamento da amostra não



queimada, pela incompleta extracção do P libertado durante a ignição e pela volatilização do fósforo que, ficou demonstrado ocorrer em solos orgânicos, a temperaturas > 400°C mas que não é observado em solos minerais a 550°C (Hesse, 1971; Olsen e Sommers, 1982; O'Halloran 1993). Quanto à estimacção excessiva, segundo Olsen e Sommers (1982), resulta do aumento da capacidade de extracção ácida de P inorgânico após a ignição a 550°C. Estes referem, ainda, que ficou demonstrado que a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N remove uma porção de apatite (P ligado a Ca) e P ligado a Al e Fe dos solos e amostras de rochas. Após a ignição a 550°C, a solubilidade do P ligado a Al e Fe aumenta com o aumento da intensidade de meteorização das amostras (Olsen e Sommers, 1982; Hoyle, 2004). A extracção de P inorgânico retido pela matéria orgânica pode também aumentar através da ignição (Olsen e Sommers, 1982).

Assim, optou-se por apresentar, na figura 5.5, os resultados do Porg apenas de uma forma relativa relacionando-o com o Pinorg obtido através do mesmo método em relação a um P total (P<sub>tot</sub>) que mais não é que a soma dos anteriores (Porg + Pinorg). De referir que neste método todos os valores determinados, quer de P<sub>tot</sub> quer de Pinorg, são superiores ao limite de quantificação, em mg P kg<sup>-1</sup>, encontrado através da relação do volume de extracção com a massa utilizada de cada amostra, e que apresenta o valor de 16,2 mg P kg<sup>-1</sup>.



**Fig. 5.5** – Representação gráfica das quantidades relativas de Porg e Pinorg das amostras de sedimento em estudo.



De uma forma geral obtêm-se teores de Porg relativamente elevados, situação muito comum em ambientes tropicais sob condições de meteorização mais intensas (Gatiboni, 2003; Fonseca *et al.*, *in litt.*). A albufeira de Três Marias apresenta valores de Porg entre 30 a 60% enquanto que a albufeira de Tucuruí revela valores, maioritariamente, inferiores a 30%. Tal facto poderá ficar a dever-se aos elevados valores de carbono orgânico presentes nos sedimentos de Tucuruí (Tabela 4.2) que facilitam a mineralização do fósforo (conversão de Porg em Pinorg) (Harstad, 2005) pois, curiosamente, a amostra TUC 19 que apresenta menor valor de Corg (semelhante aos demonstrados pelas amostras de Três Marias) possui um teor de Porg próximo dos observados em Três Marias. No entanto, não se consegue estabelecer nenhuma correlação ou relação directa entre os teores de Porg e a matéria orgânica existente nos sedimentos. Consequentemente, a distribuição do fósforo entre as fracções orgânicas e inorgânicas não está, aparentemente e de uma forma óbvia, relacionada com a matéria orgânica presente na matriz da amostra, tal como observado em trabalhos anteriores com o objectivo de estabelecer relações entre as fracções do fósforo e a composição das amostras (Medeiros *et al.*, 2005). Isto deve-se, provavelmente, à própria natureza complexa da matéria orgânica e à relação complicada entre os diferentes componentes dos sedimentos (formação de camadas, cimentação de partículas, competição por locais de adsorção, etc), como observado por Pardo *et al.* (2003b).

Por outro lado, em qualquer dos sistemas, as razões Pinorg/Porg  $> 1$ , apresentadas na tabela 5.4, revelam a importância dos minerais das litologias de origem, como a apatite e os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, como fontes de fósforo.

## 5.6. Fraccionamento do Fósforo

Como este estudo tem por objectivo verificar a potencialidade do uso dos sedimentos acumulados nos sistemas de Três Marias e Tucuruí para alterar a fertilidade dos solos lixiviados ou degradados nas zonas localizadas nas proximidades dos reservatórios, é extremamente importante conhecer a distribuição do fósforo, através das diferentes formas químicas, nas amostras. São muitos os estudos relacionados com as formas do fósforo nos sedimentos aquáticos, porém a maioria contempla somente a

determinação do fósforo total, que não fornece indicações reais acerca do potencial do compartimento sedimentar. O fraccionamento químico do fósforo em sedimentos fornece importantes informações sobre o comportamento geoquímico e a disponibilidade biológica deste nutriente (Protazio, 2004; Medeiros *et al.*, 2005).

A forma inorgânica do fósforo é a que se encontra em solução, quase exclusivamente na forma de ortofosfatos, sendo a única forma de P passível de ser consumido directamente pelas plantas e algas (Hesse, 1971; Harstad, 2005; Rocha *et al.*, 2005; Pansu e Gautheyrou, 2006; Ribeiro *et al.*, 2008) e como as amostras em estudo apresentam valores elevados de Pinorg optou-se por efectuar o fraccionamento do fósforo inorgânico nas amostras de sedimentos. Este procedimento tenta efectuar a classificação do fósforo de acordo com as propriedades físicas (tamanho, solubilidade), biológicas (biodisponibilidade) e, mais frequentemente, químicas (ligações, reactividade) que determinam o envolvimento do P em processos geológicos, químicos e biológicos (Katsaounos *et al.*, 2007).

A caracterização do fósforo nos sedimentos é, normalmente, baseada em extracções químicas sequenciais, nas quais é suposto o P ser removido selectivamente a partir de diferentes compostos presentes nos sedimentos (Gleyzes *et al.*, 2002). Os primeiros esquemas de extracção foram concebidos para quantificar compostos químicos e mineralógicos discretos. À medida que estes esquemas foram testados em diferentes sedimentos, vários erros sistemáticos foram detectados provocando a sua modificação e simplificação. Todos os processos de extracção permitem definir fracções e não podem ser utilizados para a identificação de compostos de P discretos devendo ter-se muito cuidado com as comparações de resultados da literatura devido às várias modificações das metodologias (Pettersson *et al.*, 1988).

Neste trabalho foi utilizado, para o fraccionamento do Pinorg, um método baseado no procedimento original para solos de Chang e Jackson (1957), modificado por diferentes autores, e em que as principais alterações foram sumarizadas por Kuo, em 1996 (Zhang e Kovar, 2000; Hoyle, 2004; Harstad, 2005). Como o fósforo inorgânico pode reagir com Ca, Fe e Al para formar fosfatos discretos, podendo alguns dos quais estar oclusos dentro de revestimentos de óxidos de Fe e óxidos hidratados, optou-se



pelo referido método pois, supostamente, permite a separação de fosfatos de cálcio (Ca-P), fosfatos de alumínio (Al-P) e fosfatos de ferro (Fe-P) em solos (Chang e Jackson, 1957; Williams *et al.*, 1971; Dabin, 1980; Olsen e Sommers, 1982; Zhang e Kovar, 2000; Hoyle, 2004).

Embora os sedimentos de lagos sejam basicamente solos terrestres que estão submersos e que são continuamente regenerados devido à deposição de material, houve autores que consideraram existir diferenças significativas e desenvolveram, a partir do método de Chang e Jackson, métodos para determinar as fracções de P em sedimentos de lagos (Hoyle, 2004). No entanto, como o objectivo deste projecto passa pela aplicação dos sedimentos secos em solos, optou-se pelo tratamento das amostras de sedimentos como se de solos se tratassem. Para utilizar métodos de extracção sequencial adequados a sedimentos teria sido necessária uma amostragem e conservação das amostras diferente, de forma a preservar as características físicas, químicas e biológicas destes (Moore e Coale, 2000). Para além disto, como o pH durante estas extracções é muito diferente do pH nos sedimentos e causa alterações na composição original de fósforo (Díaz-Espejo *et al.*, 1999) é preferível analisar as amostras tal como serão aplicadas aos solos.

Os procedimentos de fraccionamento são baseados na diferença de solubilidade das várias formas de Pinorg em diferentes extractos sendo utilizados numerosos reagentes químicos. No método escolhido para este trabalho utiliza-se, inicialmente,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para, de acordo com a interpretação convencional, remover o P solúvel e fracamente ligado, seguido da separação de P-Al e P-Fe com  $\text{NH}_4\text{F}$  devido à capacidade complexante do ião  $\text{F}^-$  e remoção do P-Fe com  $\text{NaOH}$ . O P solúvel em meio redutor (Pred) é removido com extracção de CDB (citrato de sódio - ditionito de sódio - bicarbonato de sódio) e o P-Ca é extraído com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  uma vez que é insolúvel em CDB (Chang e Jackson, 1957; Zhang e Kovar, 2000; Hoyle, 2004; Harstad, 2005). Na tabela 5.5 são apresentadas as designações das diferentes fracções obtidas no fraccionamento do Pinorg, as soluções extractantes utilizadas na extracção sequencial e formas de P provavelmente extraídas das diferentes amostras estudadas. Como não se conhece a composição química do fósforo extraído do sedimento por cada extractante, devem-se



utilizar as “designações operacionais”, que apesar de não serem perfeitas, fornecem informações úteis acerca da composição de cada fracção (Pettersson *et al.*, 1988).

No entanto, convém referir que quando solos ou sedimentos reagem com os reagentes utilizados, a quantidade de P na solução, após a extracção, não reflecte necessariamente a quantidade total de Pinorg solubilizado pelos reagentes. Parte do P libertado pode ser readsorvido da solução por outros componentes presentes nas amostras durante o processo de extracção (Williams *et al.*, 1971; Olsen e Sommers, 1982).

**Tabela 5.5** – Designação das diferentes fracções obtidas no fraccionamento do Pinorg, soluções extractantes utilizadas e formas de P provavelmente extraídas.

Fracção (Designação)	Solução extractante	Formas de P provavelmente extraídas
P solúvel e fracamente ligado (Psol)	NH <sub>4</sub> Cl 1M	P na fase solúvel e fracamente adsorvido à superfície do sedimento, P presente na água intersticial
P ligado ao Alumínio (P-Al)	NH <sub>4</sub> F 0,5M	P adsorvido à superfície de óxidos/hidróxidos de Al, P ligado a fosfatos de alumínio, como a variscite (AlPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)
P ligado ao Ferro (P-Fe)	NaOH 0,1M	P “não ocluso” adsorvido à superfície de óxidos/hidróxidos de Fe e Al hidratados, P ligado a fosfatos de ferro, como a strengite (FePO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O), P adsorvido a compostos orgânicos
P solúvel em meio redutor (Pred)	CDB (Citrate de sódio -Ditionite de sódio- Bicarbonato de sódio)	Várias formas de P oclusas, principalmente em óxidos de ferro de baixa cristalinidade, como a goetite (FeOOH)
P ligado ao Cálcio (P-Ca)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25M	P associado apatite [Ca <sub>10</sub> (F,OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] e ligado a carbonatos

(Chang e Jackson, 1957; Olsen e Sommers, 1982; Pettersson *et al.*, 1988; Kaiserli *et al.*, 2002; Almeida *et al.*, 2003; Ribeiro *et al.*, 2008)

De salientar que o método de fraccionamento utilizado neste estudo é indicado para aplicação em amostras não calcárias (Zhang e Kovar, 2000; Harstad, 2005), que é o caso dos sedimentos analisados como se constatou em 4.4, sendo que em solos e sedimentos não calcários a maioria do P encontra-se ligado ao Al e Fe (Dabin, 1980;

Varenes, 2003; Hoyle, 2004; Harstad, 2005). Como foi referido anteriormente (4.4), os sedimentos das duas albufeiras apresentam teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores aos encontrados na parte superficial da crosta terrestre e em solos minerais, pelo que existe todo o interesse em tentar separar as fracções P-Al e P-Fe.

Na tabela 5.6 são apresentados os valores de cada fracção, em  $\text{mg P kg}^{-1}$ , obtidos para cada uma das amostras de sedimento, assim como os respectivos desvios-padrão associados e o somatório de todas as fracções que corresponderá ao Pinorg total extraído (PITE). Os resultados adquiridos aquando da realização da extracção sequencial e o tratamento de *outliers* estão reunidos, para cada fracção individual, no anexo E.

**Tabela 5.6** – Valores correspondentes a cada uma das fracções (e, respectivos desvios-padrão) e seu somatório, para cada amostra de sedimento.

Amostra	Psol	P - Al	P - Fe	(mg P kg <sup>-1</sup> )		
				Pred	P - Ca	Σ PITE
TM 5	1,6 (±0,8)	1,9 (±0,6)	107,0 (±17,0)	30,5 (±0,7)	107,0 (±0,7)	248
TM 7	1,4 (±0,8)	2,0 (±1,4)	72,9 (±9,2)	32,1 (±1,2)	80,5 (±15,9)	189
TM 10A	1,3 (±0,7)	1,9 (±0,6)	113,7 (±16,3)	26,7 (±0,9)	121,2 (±1,7)	265
TM 17	1,8 (±0,7)	3,1 (±1,4)	123,0 (±12,8)	19,6 (±1,2)	105,3 (±3,9)	253
TM 20	3,0 (±2,4)	6,6 (±3,3)	102,8 (±14,2)	12,9 (±2,7)	86,1 (±4,0)	211
TUC 4	2,6 (±1,8)	8,6 (±2,4)	124,1 (±8,6)	17,5 (±1,2)	29,0 (±4,5)	182
TUC 7	0,4 (±0,2)	8,0 (±1,0)	213,6 (±5,7)	13,7 (±1,1)	99,4 (±3,0)	335
TUC 8	0,3 (±0,1)	8,6 (±3,8)	243,9 (±19,3)	14,7 (±1,0)	110,9 (±3,4)	378
TUC 15	1,4 (±0,2)	14,2 (±5,8)	198,1 (±24,1)	13,1 (±1,9)	70,9 (±3,5)	298
TUC 19	2,0 (±0,1)	9,3 (±2,0)	88,2 (±10,0)	29,6 (±1,1)	24,6 (±3,9)	154

Numa primeira análise da tabela 5.6 verifica-se que a fracção dominante do Pinorg total extraído é a fracção de P ligado ao Fe, seguida da fracção ligada ao Ca, à semelhança do que foi verificado por Moreno, em 1987, em sedimentos da albufeira de Três Marias e por Rocha *et al.* (2005) em solos sob idênticas condições climáticas e de pH baixo. Tal facto reflecte a importância dos compostos férricos na sedimentação dos dois sistemas hídricos em estudo enquanto as formas de P ligado ao Al e as formas de P mais lábeis estão fracamente representadas.



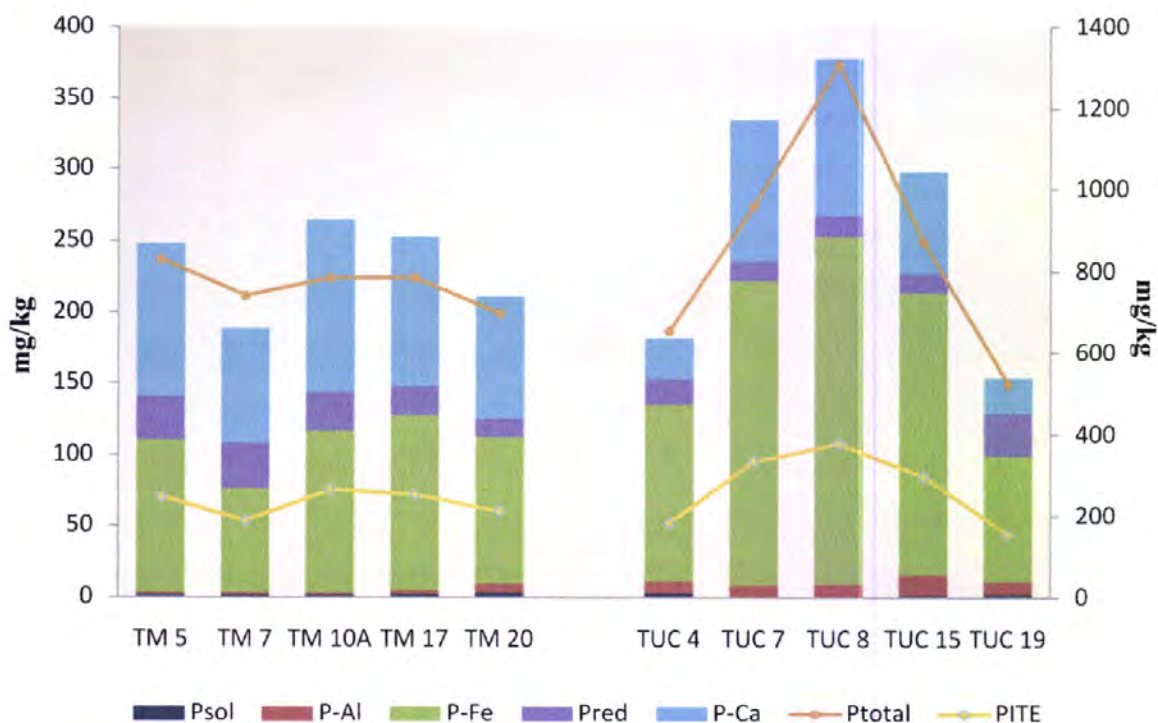
Tal facto é também realçado se tivermos em atenção os limites de detecção e de quantificação obtidos para cada uma das fracções e apresentados na tabela 5.7, juntamente com os encontrados por Pardo *et al.* (1998) para a espectrometria de UV-Vis utilizando a mesma técnica colorimétrica. Apesar dos valores de Ld e Lq ostentados por cada fracção poderem parecer elevados, através de comparação com os apresentados por Pardo *et al.* (1998) conclui-se que serão perfeitamente normais para a técnica utilizada. Verifica-se, então, que os valores de P<sub>sol</sub> e P-Al não têm qualquer expressão analítica uma vez que se encontram abaixo dos limites de detecção do método, sendo apresentados apenas para melhor se visualizar a dimensão da quantidade de fósforo extraído em cada fracção. Por sua vez, os valores de P<sub>red</sub> estão entre os valores de Ld e Lq encontrando-se na zona de análise qualitativa, não podendo ser determinados com a exactidão desejada, o que não acontece com os valores de P-Fe e P-Ca.

**Tabela 5.7** – Limites de detecção e de quantificação para cada fracção extraída e obtidos por Pardo *et al.* (1998).

Fracção	P <sub>sol</sub>	P-Al	P-Fe	P <sub>red</sub>	P-Ca	Pardo <i>et al.</i> (1998)
Ld (mg P kg <sup>-1</sup> )	5	16	10	10	10	11,25
Lq (mg P kg <sup>-1</sup> )	16,25	52	32,5	32,5	32,5	37,50

A soma de todas as fracções representa o total de fósforo inorgânico extraído e a sua relação com os teores totais de fósforo é muito homogénea, seguindo sempre a mesma tendência como se pode observar na figura 5.6. Esta homogeneidade reflecte-se entre as amostras dos sistemas individualizados e entre os próprios sistemas, variando em Três Marias entre 25,5% e 33,7% e em Tucuruí entre 28,9% e 34,9%. Mas estes valores são inferiores aos obtidos em 5.4, confirmando que a quantidade de P na solução, após a extracção, não reflecte necessariamente a quantidade total de P<sub>inorg</sub> solubilizado pelos reagentes, pois parte do P libertado pode ser readsorvido da solução por outros componentes presentes nas amostras durante o processo de extracção (Williams *et al.*, 1971; Olsen e Sommers, 1982).





**Fig. 5.6** – Representação gráfica das diferentes fracções extraídas, por amostra, e das quantidades de Ptotal e Pinorg total extraído (PITE).

No entanto, a relação das várias fracções quando comparadas com o total de Pinorg extraído é distinta nas duas albufeiras (tabela 5.8), o que revela a diferença química e mineralógica dos sedimentos depositados nas duas albufeiras, consequência da natureza das rochas que constituem a fonte nas bacias de alimentação dos reservatórios estudados.

Numa análise mais pormenorizada de cada fracção individual verifica-se que a percentagem de P solúvel e fracamente ligado é a menor de todas apresentando valores inferiores a 2% do PITE. Este resultado acaba por não surpreender pois já se tinham obtido valores de P disponível muito baixos e a extracção com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  apenas remove o P retido na superfície dos sedimentos por interacções electrostáticas relativamente fracas (Gleyzes *et al.*, 2002), compondo uma fracção do P total muito pequena (Chang e Jackson, 1957; Golterman, 2001; Harstad, 2005). Por exemplo, Kaiserli *et al.* (2002) obtiveram valores <1% do P inorgânico, em sedimentos de lagos, utilizando o mesmo extractor enquanto Pettersson *et al.* (1988) apresentam um estudo com o valor mínimo de 0,4% do P total.



Tabela 5.8 – Percentagem de cada fracção em relação ao PITE.

Amostra	Psol	P-Al	P-Fe			Pred	P-Ca
			P-Fe (%)				
TM 5	0,7	0,7	43,1	12,3	43,1		
TM 7	0,7	1,1	38,6	17,0	42,6		
TM 10A	0,5	0,7	42,9	10,1	45,8		
TM 17	0,7	1,2	48,7	7,8	41,6		
TM 20	1,4	3,1	48,6	6,1	40,7		
TUC 4	1,5	4,8	68,2	9,6	15,9		
TUC 7	0,1	2,4	63,7	4,1	29,7		
TUC 8	0,1	2,3	64,5	3,9	29,3		
TUC 15	0,5	4,8	66,5	4,4	23,8		
TUC 19	1,3	6,1	57,4	19,2	16,0		

Convém referir que as comparações apresentadas são feitas apenas de forma exemplificativa pois, como já foi referido anteriormente, é necessário muito cuidado quando se comparam resultados deste tipo de extracções presentes em diferentes estudos na literatura. Deve-se ter em consideração qual o esquema de extracção efectuada, os reagentes utilizados, a sequência de extracção, o método de determinação do fósforo, assim como o tipo de sedimentos analisados e a região de origem (Pettersson *et al.*, 1988). Ou seja, os resultados obtidos são dependentes das condições experimentais devendo a sua interpretação ser baseada, preferencialmente, no reagente utilizado e não na fracção mineralógica alvo (Pardo *et al.*, 1998; Gleyzes *et al.*, 2002).

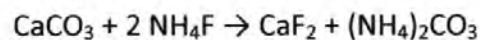
Por sua vez, os resultados obtidos para a fracção de P ligado ao Al foram relativamente baixos, principalmente na albufeira de Três Marias, quando considerando os elevados teores de  $Al_2O_3$  (verificados em 4.4) e sabendo que em solos e sedimentos não calcários a maioria do P encontra-se ligado ao Al e Fe (Dabin, 1980; Varennes, 2003; Hoyle, 2004; Harstad, 2005) dever-se-ia esperar um elevado conteúdo de Pinorg na extracção com  $NH_4F$ . Resultado semelhante foi obtido por Moreno (1987), ao estudar sedimentos da albufeira de Três Marias utilizando um procedimento semelhante ao deste estudo em que o extractor é o mesmo ( $NH_4F$ ), pois em nenhuma das amostras do sedimento foi detectado Pinorg referente a esta fracção. O referido autor sugere que,



frente a um meio onde as concentrações de ferro são maiores, o fósforo inorgânico associa-se preferencialmente a ele, tendo o alumínio pouca importância nessa adsorção (Moreno, 1987). No entanto, neste estudo obteve-se valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  relativamente superiores aos valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pelo que esta explicação não se aplicaria convenientemente ao nosso caso.

Segundo Moreno (1987), alguns estudos demonstraram que o alumínio pode ter estreita relação com a matéria orgânica em que grupos orgânicos funcionais tornaram-se insolúveis com o acréscimo de Al. Sugere, então, que na albufeira de Três Marias o Al poderia estar menos associado com as frações disponíveis de P devido à sua complexação em sítios fortemente adsortivos de uma fração da matéria orgânica resistente à decomposição, limitando sensivelmente o papel desse elemento nas ligações de P mais móveis (Moreno, 1987). Observando os resultados da caracterização dos sedimentos utilizados neste estudo constata-se que as amostras da albufeira de Três Marias apresentam uma percentagem de matéria orgânica inferior às amostras recolhidas em Tucuruí (tabela 4.2), o mesmo acontecendo em relação à fração P-Al, o que aparenta não estar de acordo com a explicação avançada anteriormente. No entanto, recorrendo às associações geoquímicas conclui-se que na albufeira de Três Marias (figura 5.3) existe uma forte correlação entre as quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de Corg e, conseqüentemente, de matéria orgânica, não acontecendo o mesmo na albufeira de Tucuruí (figura 5.4).

Por outro lado, segundo Silva e Raij (1999) o ião fluoreto de  $\text{NH}_4\text{F}$  forma um forte complexo com os iões  $\text{Al}^{3+}$  libertando, assim, o P ligado ao metal, mas na presença de  $\text{CaCO}_3$  pode reagir formando fluoreto de cálcio (Pansu e Gautheyrou, 2006):



A formação de  $\text{CaF}_2$  irá precipitar P solubilizado devido à capacidade de adsorver grandes quantidades de P resultante, presumivelmente, da formação de um complexo  $\text{CaF}_2$ -ortofosfato com uma estrutura semelhante à da flúor-apatite [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ] (Williams *et al.*, 1971). Assim, esta readsorção irá causar uma subestimação da quantidade de P ligado ao Al e Fe não ocluso e uma estimativa excessiva do P ocluso em óxidos de Fe e da fração ligada ao Ca (Williams *et al.*, 1971; Olsen e Sommers, 1982;



Zhang e Kovar, 2000; Pansu e Gautheyrou, 2006). Embora estes autores mencionem este efeito apenas para solos calcários, não é de excluir a possibilidade deste fenómeno ocorrer nas amostras de sedimentos estudadas e classificadas como não calcárias pois, apesar de baixa, existe uma quantidade de CaO. No entanto, esta hipótese será pouco viável pois o Ca, determinado como Cao (figura 4.10), não é mais do que o Ca que se encontra na estrutura de diversos tipos de minerais silicatados como anfíbolos, piroxenas, etc.

Os valores mais elevados da fracção de P ligado ao Fe foram obtidos nas amostras de sedimentos de Tucuruí estando de acordo com os resultados encontrados anteriormente quer de fósforo total quer de P disponível, que foram superiores aos de Três Marias. Moreno (1987) indica na sua tese vários autores que destacaram as condições de imobilização/libertação do P pelo Fe e consideraram óxidos e hidróxidos de Fe, tanto em sedimentos calcários como não calcários, como de grande importância na retenção do fósforo. Para além disto, sugerem que sedimentos levemente acidificados e com elevados teores de Fe e baixos de Ca (como os sedimentos de ambos os sistemas), mostraram elevada adsorção de fósforo (Moreno, 1987). Mas se as amostras de Três Marias possuem um maior teor de Fe e menor teor de Ca do que as de Tucuruí (figuras 4.8 e 4.10), fica a dúvida de como explicar os maiores valores da fracção P-Fe em Tucuruí.

No entanto, a extracção com NaOH, para além de libertar o fósforo ligado aos óxidos e hidróxidos de ferro através da substituição dos iões de P adsorvidos por iões hidroxilo, pode hidrolisar Porg e solubilizar parte da matéria orgânica (Groot e Golterman, 1990; Golterman *et al.*, 1998; Golterman, 2001; Pardo *et al.*, 2003a, 2003b, 2004). Como as amostras de Tucuruí possuem uma maior quantidade de matéria orgânica (tabela 4.2), devido à área da albufeira não ter sido desmatada antes do enchimento do reservatório, é provável que tenha ocorrido a solubilização de quantidades de P complexado com a matéria orgânica. Mas esta extracção também pode provocar uma subestimação da fracção P-Fe pois com o aumento de pH e na presença de CaCO<sub>3</sub> pode existir a reabsorção do P libertado devido à formação de complexos do tipo hidroxiapatite [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.Ca(OH)<sub>2</sub>] (Williams *et al.*, 1971; Pardo *et al.*, 2003a).

Associado ao papel do ferro na complexação do fósforo, alguns autores consideram o manganês um importante elemento auxiliar nesse processo em que, devido à grande superfície de adsorção, reteria o P num processo primário e, de seguida, o Fe coagularia o Mn-P, aglutinando moléculas e acelerando a precipitação (Moreno 1987). Assim, os valores obtidos para ambos os reservatórios sofrem também influência da quantidade de Mn presente e até de algum fósforo ligado a óxidos e hidróxidos de Al não removido anteriormente com o  $\text{NH}_4\text{F}$  (Kaiserli *et al.*, 2002; Pardo *et al.*, 2003a, 2003b).

Mais uma vez a título exemplificativo, comparam-se os resultados obtidos para Três Marias (tabela 5.8) com os apresentados por Moreno (1987), em que estes se encontram entre os 20% e 37%. Também Kaiserli *et al.* (2002) e Jin *et al.* (2006) apresentam os resultados de um estudo que envolveu 27 lagos e que sugerem que a fracção extraída com NaOH tem uma grande variação (5-70%) tendo os maiores valores sido encontrados em ambientes eutróficos não calcários.

As características dos compostos fosfatados formados pelo ferro têm diferentes potenciais de mobilidade. O P adsorvido ao Fe, isto é, um fósforo potencialmente móvel e detectado pela extracção com NaOH, apesar de fracamente ligado, pode, no entanto, permanecer retido principalmente pelas condições de oxidação do sedimento que alterariam o estado do  $\text{Fe}^{2+}$  (forma compostos mais solúveis) para  $\text{Fe}^{3+}$  (insolúvel) complexando o  $\text{PO}_4^{3-}$  e sedimentando-o (Moreno, 1987). Assim, a química do P em solos e sedimentos é muito influenciada pelo estado de oxidação-redução (potencial redox). Sob condições oxidantes, os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são importantes locais de adsorção do P podendo formar-se minerais fosfatos de Fe e Mn, como a strengite ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e o fosfato trivalente de Mn ( $\text{MnPO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ), que persistem sob tais condições (Moore e Coale, 2000). Logo, é importante que as amostras que são recolhidas em condições redutoras sejam manuseadas de forma apropriada durante o fraccionamento do P, uma vez que se sedimentos anaeróbios forem oxidados existe uma rápida conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  e, numa pequena fracção de tempo, forma-se  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que precipita e cuja capacidade de adsorção do P é enorme (Moore e Coale, 2000).

O fenómeno descrito anteriormente poderá ter ocorrido nas amostras de sedimento estudadas pois simplesmente foram recolhidas e secas, o que terá provocado a sua oxidação. No entanto, sob condições redutoras estes minerais são instáveis, resultando na sua dissolução e libertação do P retido (Gomez *et al.*, 1999; Moore e Coale, 2000). Assim, é efectuada a extracção com CDB (citrato de sódio – Ditionito de sódio – Bicarbonato de sódio) em que o ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) é um agente redutor forte ( $E^\circ = -1,12\text{V}$ ) que pode dissolver mesmo óxidos de Fe bem cristalizados numa gama de pH entre 7 e 8, sendo a solução tamponizada para estabilizar o pH e o potencial de oxidação durante toda a extracção (Golterman, 2001; Gleyzes *et al.*, 2002). A adição de  $\text{NaHCO}_3$  ajusta o pH a 7,3, a temperatura elevada ( $85^\circ\text{C}$ ), e o ião  $\text{HCO}_3^-$  actua substituindo o P adsorvido e reduzindo a actividade de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução (Silva e Raij, 1999; Gleyzes *et al.*, 2002).

Através da análise da tabela 5.8 observa-se que as quantidades de fósforo extraído em ambiente redutor têm a mesma grandeza para as duas albufeiras variando para Três Marias entre 6,1% e 17% e para Tucuruí entre 4,1% e 19,2% do PITE. Estes valores são semelhantes aos apresentados por Kaiserli *et al.* (2002) que utilizando os mesmos reagentes obtiveram, para diferentes lagos, valores entre 4,8% e 31%.

Convém referir que a utilização do extractante CDB possui a desvantagem de a quantidade de P no extracto diminuir com o passar do tempo. Tal facto foi verificado neste estudo pois aquando da segunda extracção não se procedeu imediatamente à leitura do extracto e, passados alguns dias, quando se procedeu a esta, observou-se a formação de um precipitado coloidal, que segundo Pardo *et al.* (1998) deve-se à presença de S e a adsorção dos iões fosfato neste precipitado pode explicar a falta de estabilidade da concentração de P em solução. Assim, no anexo E.7 apenas são apresentados os valores obtidos na primeira extracção de ambos os sistemas, tendo sido apenas utilizados estes para os cálculos efectuados.

Finalmente, a fracção de P ligado ao Ca, determinada por extracção ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , foi significativa em ambos os sistemas, ao contrário do que seria esperado devido às características ácidas e baixos teores de Ca nos sedimentos. A albufeira de Três Marias apresenta valores homogéneos e elevados (40,7% a 45,8% do PITE) enquanto



Tucuruí possui percentagens menores entre 15,9% e 29,7% do PITE. Tal facto vem reforçar a hipótese, apesar de pouco provável devido aos baixos valores de CaO, de ter ocorrido readsorção do P extraído com  $\text{NH}_4\text{F}$  e NaOH, principalmente em Três Marias, pois a acidez do reagente utilizado é suficiente para promover a dissolução completa dos complexos formados (Williams *et al.*, 1971). Assim, estes valores, apesar de bastante significativos, podem considerar-se como excessivos, principalmente quando comparados com os obtidos por Moreno (1987), que utilizando o mesmo reagente em sedimentos de Três Marias obteve valores entre 2,9% e 4,8%.

Conclui-se, então, que tal como se verificou através da análise de *clusters* para os teores totais (figuras 5.3 e 5.4) e pelos coeficientes de correlação de Pearson (tabela 5.3), o elemento que influencia de forma significativa a retenção de fósforo nos sedimentos analisados é, sem dúvida, o ferro.

De acordo com estes resultados, nos sedimentos de ambos os sistemas, o fósforo é principalmente retido por adsorção, fixação ou precipitação em óxidos e hidróxidos de Fe e como estes fenómenos são fenómenos de superfície, ocorrem em maior extensão em partículas mais finas que têm elevada superfície específica e são mais reactivas física e quimicamente.

As características químicas e mineralógicas dos sedimentos e a fracção de fósforo dominante permite-nos considerar as seguintes razões para a baixa solubilidade deste elemento:

1. Forte retenção dos iões fosfato através de mecanismos de adsorção de superfície e precipitação sob finas partículas de óxidos e hidróxidos de Fe. Esta adsorção ocorre por substituição dos grupos oxidrilo de superfície por aniões ortofosfatos (Sparks, 1995; Valladares *et al.*, 2003; Fonseca *et al.*, *in litt*);
2. Preponderância de minerais argilosos com carga dependente do pH (caulinite), os quais asseguram a forte retenção do P através da substituição dos grupos  $\text{OH}^-$  dos planos basais, por aniões P (Sparks, 1995; Valladares *et al.*, 2003; Fonseca *et al.*, *in litt*);
3. O baixo pH não é apropriado à solubilização das formas inorgânicas de P e diminui a actividade dos microrganismos mineralizantes (Manning, 1989;

Fonseca *et al.*, *in litt*), favorecendo a ocorrência do fósforo sob formas orgânicas complexas e estáveis.

## 6. Unidade Experimental: Ensaios de Fertilidade

O estudo realizado no âmbito desta dissertação encontra-se inserido num projecto de investigação científica e desenvolvimento tecnológico financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), do Ministério da Ciência e Ensino Superior, cujo título é “Sedimentos em albufeiras de barragens: de problema a recurso”. Este, por sua vez, está relacionado com outro projecto internacional, composto por uma equipa multidisciplinar, apoiado pela ELECTRONORTE e que se intitula “Estudos e estratégias para a utilização de sedimentos acumulados nos reservatórios de hidrelétricas de forma a resolver conflitos socioambientais”. Assim, todas as experiências e resultados obtidos que serão apresentados neste capítulo foram realizados pela equipa brasileira do projecto e serve para demonstrar a eficácia dos sedimentos, neste caso da albufeira de Tucuruí, para o uso agrícola, encontrando-se descritos em Theodoro *et al.* (2008).

Este estudo partiu do pressuposto de que as rochas moídas ou os seus derivados (sedimentos) podem efectivamente recuperar os níveis de fertilidade dos solos. Tal pressuposto baseia-se nos princípios da técnica de rochagem que na sua essência prevê que determinados tipos de rocha podem melhorar as condições de fertilidade dos solos, sem afectar o equilíbrio do meio ambiente. De um modo geral, as rochas utilizadas devem ser fontes naturais de fósforo, potássio, cálcio e magnésio, para além de micronutrientes indispensáveis à nutrição vegetal. Para além disso, e mais importante, o uso de pós de rochas facilita o equilíbrio entre os diferentes elementos que compõem os agroecossistemas. O uso de sedimentos como rejuvenescedores de solos partiu do conhecimento milenar e empírico de populações tradicionais que utilizam as áreas de várzea para produzir alimentos. Tal prática foi fundamental, por exemplo, para assegurar o desenvolvimento das populações que viviam próximo às margens do rio Nilo.

Para testar esta hipótese, foi implantada uma Unidade Experimental, utilizando-se os princípios do sistema agroflorestal na área da central hidroeléctrica da ELN, em Tucuruí. Os Sistemas Agroflorestais (SAFs) ou Agroflorestas são uma forma de praticar um dos



princípios elementares da Agroecologia: o uso de várias culturas complexas e biodiversas que intercalam diferentes espécies e são capazes de promover as suas próprias reservas de nutrientes, diminuir as perdas por meio de mecanismos biológicos e obter rendimentos totais por hectare mais altos quando comparados com os sistemas considerados modernos (monoculturas).

Para a implantação do SAF consideraram-se as características de fertilidade dos solos onde o mesmo foi implantado, e que representam uma média da região onde os solos são extremamente ácidos e com percentagens mínimas de macro e micronutrientes disponíveis. Levou-se em conta, também, a disponibilidade e a presença dos principais macronutrientes nos sedimentos (ponto **TUC 4**) e nas rochas que foram seleccionadas para compor e melhorar a mistura (filitos e margas carbonatadas moídas). Na etapa de implantação do SAF, efectuou-se uma nova colecta de solos, dos sedimentos retirados nas proximidades do ponto **TUC 4** e das rochas moídas. Como forma de evitar enxurradas ou erosão na área da experiência foram escavadas valas com profundidades próximas de 30 cm. A área total do SAF é de 900 m<sup>2</sup>, tendo sido dividida em 12 parcelas que receberam quatro tipos de tratamento e três diferentes densidades de espécies arbóreas nativas. Cada parcela foi dividida por valas com 10 cm de largura e 20 cm de profundidade. O objectivo desta medida foi o de evitar possíveis interferências entre os diferentes tratamentos. A figura 6.1 mostra a distribuição das misturas (sedimentos, rochas, NPK e composto orgânico) e a figura 6.2 apresenta a lista de espécies florestais nativas incorporadas no SAF, bem como sua distribuição nas diferentes parcelas.

Após sete meses de acompanhamento foi possível avaliar alguns resultados com relação ao crescimento inicial da agrofloresta implantada como Unidade Experimental, demonstrando o potencial uso do sedimento e do pó de rocha como fertilizantes para esse modelo. Na figura 6.3 apresenta-se o gráfico obtido para uma das culturas plantadas, o milho, relacionando-se o peso das espigas de milho com os diferentes blocos e tratamentos. Os resultados demonstram que houve uma maior produção de milho nas parcelas que receberam os tratamentos de sedimentos e pós de rocha em relação ao solo. Outras culturas como o cacau, a bananeira, o pau preto ou o mogno têm apresentado crescimentos bastante significativos.



Fig. 6.1 - SAF: distribuição das misturas de fertilizantes e densidade de espécies.

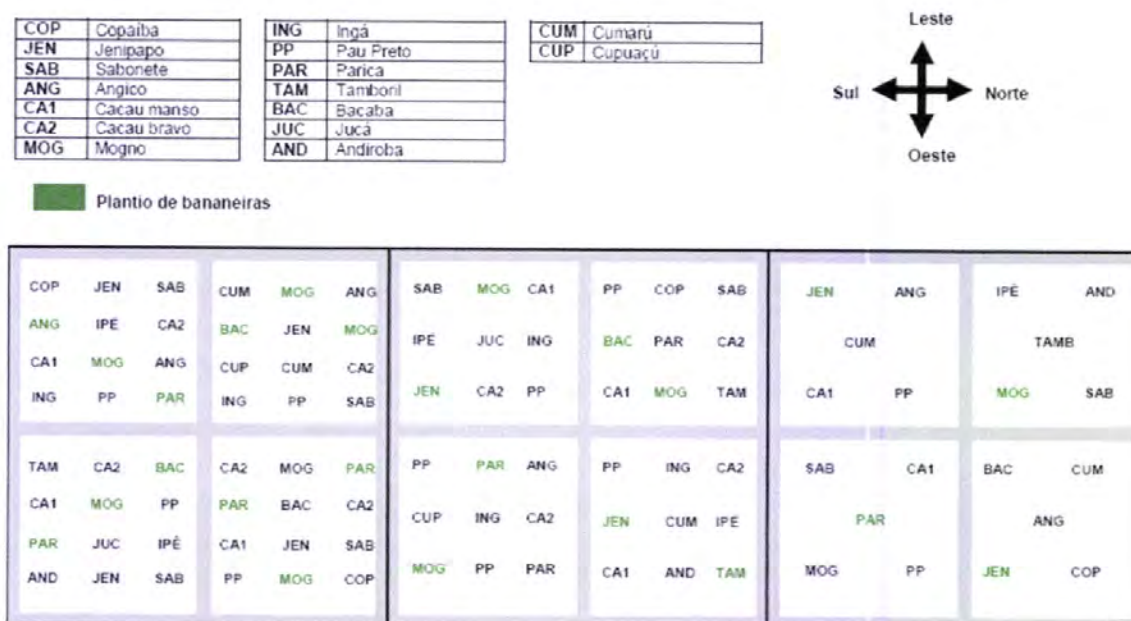


Fig. 6.2 - Distribuição das espécies florestais nas diferentes parcelas segundo a densidade.

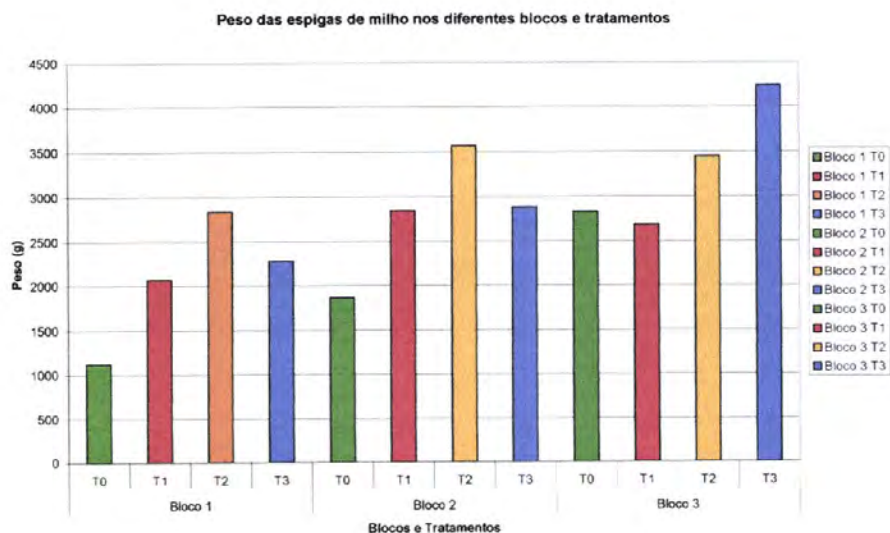


Fig. 6.3 - Peso das espigas de milho nos diferentes blocos.

A pesquisa comprovou a hipótese inicial de que os sedimentos acumulados no reservatório de Tucuruí, juntamente com rochas que ocorrem na região podem ser utilizados para incrementar a fertilidade dos solos nas áreas próximas do lago, trazendo grandes benefícios à população, bem como para a recuperação de áreas degradadas. Após várias análises e experiências, tais materiais configuram-se como rejuvenescedores dos solos, uma vez que quimicamente são compostos por macro e micronutrientes importantes para o desenvolvimento vegetal, facilitando, assim, o desenvolvimento de espécies florestais, como se pode observar na figura 6.4.



Fig. 6.4 – Fotografia da SAF implantada.



## 7. Conclusão

Considerando a multiplicidade dos impactos ambientais associados à produção de energia hidroeléctrica, a deterioração da qualidade da água e a diminuição do período de vida útil da maioria das barragens em consequência de uma parte desses impactos, o estado crítico da generalidade dos solos que evoluem rapidamente no sentido da desertificação, a necessidade de lhes fornecer aditivos com vista à produção de alimentos e a afinidade que estes deverão ter com o solo de modo a evitar problemas de poluição, pretendeu-se verificar a disponibilidade da utilização como recurso agrícola, dos sedimentos depositados em albufeiras.

Foram estudados os sedimentos de fundo de dois reservatórios distintos, Três Marias e Tucuruí, situados no Brasil e que se desenvolvem em dois diferentes tipos de clima tropical, apresentando diferentes características morfométricas e geológicas nas suas bacias de drenagem, que representam as fontes dos materiais depositados, sob condições que conduzem a uma elevada intensidade na meteorização das rochas e solos das bacias de drenagem, seguida por extrema lixiviação dos sais solúveis.

Na classificação textural das amostras de sedimentos estudados, as classes granulométricas preponderantes são a argila siltosa (em Três Marias) e o silte argiloso (em Tucuruí). Sob o ponto de vista de fertilidade, a dominância de sedimentos de textura fina é extremamente importante, uma vez que estes constituem a parte quimicamente mais reactiva dos sistemas lacustres ao favorecerem a acumulação de matéria orgânica detrítica e ao apresentarem maior potencial na interacção com a água, que conduz a uma maior retenção de elementos nutritivos.

Em relação à matéria orgânica, as amostras parecem ser favoráveis sob o ponto de vista de fertilidade uma vez que apresentam valores considerados médios para solos minerais, sendo que os sedimentos recolhidos na albufeira de Tucuruí apresentam valores bastante superiores aos recolhidos na albufeira de Três Marias devido, provavelmente, ao facto da área da albufeira de Tucuruí não ter sido desmatada antes

do enchimento do reservatório. Todas as amostras foram classificadas como ácidas por apresentarem valores de  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  situados entre 4,6 e 5,5, o que pode apresentar algumas limitações para o crescimento da maior parte das espécies vegetais, entre as quais, uma menor disponibilidade do fósforo pois este é intensamente adsorvido, pelos diferentes constituintes dos sedimentos, a pH ácido.

A natureza e qualidade dos sedimentos das albufeiras para uso agrícola são condicionadas pela totalidade dos minerais que entram na sua constituição. Neste caso, em todas as amostras os elementos predominantes são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sendo que os dois últimos apresentam teores relativamente superiores aos encontrados na parte superficial da crosta terrestre e em solos minerais e o primeiro valores inferiores, devido à laterização ocorrida. Os elementos  $\text{MnO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  encontram-se dentro dos limites dos valores considerados médios enquanto  $\text{TiO}_2$  está presente em teores ligeiramente superiores. Por sua vez, para os elementos  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  observa-se uma diminuição, principalmente, para os dois últimos devido à sua mobilidade geoquímica, em particular em climas tropicais caracterizados por acentuada lixiviação, sendo as amostras classificadas de não calcárias. Por fim, conclui-se que a quantidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$  é significativa em relação à generalidade dos solos, o que poderá significar, no que diz respeito ao nutriente fósforo, um melhoramento e rejuvenescimento dos solos por aplicação dos sedimentos.

A variação mineralógica apresentada pela totalidade dos sedimentos dos dois sistemas é dominada pelos minerais de ilite e caulinite, o que denota uma elevada evolução mineralógica, sendo esta baixa diversidade de minerais argilosos explicada pela intensa meteorização das rochas e solos das bacias de alimentação, em climas tropicais, que se sobrepõe à influência directa das litologias de origem. Tal facto explica também os elevados teores de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio identificados nos diferentes difractogramas.

As características dos sedimentos exercem um papel importante na dinâmica do fósforo em sistemas lacustres, dado que a acumulação de sedimentos no fundo dos reservatórios e as suas características mineralógicas e biogeoquímicas poderão exercer uma importante influência no transporte e destino do fósforo que se encontra sob a

forma particulada. Nesta forma, o fósforo é, geralmente, retido por adsorção ou fixação no interior da estrutura de partículas de dimensão coloidal (minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio) e sedimenta, associado a estas partículas.

O teor de fósforo total não reflecte a sua disponibilidade para as plantas e, apesar de estarmos na presença de quantidades totais significativas de fósforo, os valores deste elemento disponível, determinados nos sedimentos dos dois sistemas pelo método de Égner-Riehm, são particularmente baixos. A albufeira de Três Marias apresenta valores muito baixos que correspondem a apenas 0,2% da fracção total de fósforo enquanto que o reservatório de Tucuruí apresenta valores superiores que se situam entre 1% e 1,6% do fósforo total. A baixa disponibilidade deste elemento observada nos sedimentos dos dois sistemas estudados deve-se, possivelmente, à forte retenção e imobilização dos constituintes minerais e orgânicos dos sedimentos e pelas características do meio, com valores de pH ácidos.

Através da análise estatística multivariada foi possível verificar que existe, em ambos os reservatórios, uma correlação significativa entre os teores de fósforo total das amostras de sedimentos e os respectivos teores de óxidos de ferro. Foi, ainda, possível estabelecer associações geoquímicas entre os óxidos de alumínio e manganês e o referido elemento.

O fósforo é depositado nos sedimentos sob a forma inorgânica ou orgânica, sendo a primeira a única forma de fósforo passível de ser consumida directamente pelas plantas. De uma forma geral, obtiveram-se teores de fósforo orgânico relativamente elevados (Três Marias entre 30% e 60% e Tucuruí inferiores a 30%), situação comum em ambientes tropicais sob condições de meteorização mais intensas como é o caso dos sistemas estudados. Por outro lado, em qualquer das albufeiras as razões  $P_{inorg}/P_{org}$  superiores a 1 revelam a importância dos minerais da litologia de origem, como a apatite e os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, como fontes de fósforo.

O fraccionamento químico do fósforo inorgânico em sedimentos fornece importantes informações sobre o comportamento geoquímico e a disponibilidade biológica deste nutriente e baseia-se em extracções químicas sequenciais que removem selectivamente o fósforo de diferentes compostos presentes nos sedimentos. Através do



método de Chang e Jackson modificado e utilizado para amostras não calcárias verifica-se que a fracção dominante do fósforo inorgânico total extraído é a fracção de fósforo ligado ao ferro, seguida da fracção ligada ao cálcio, enquanto as formas de fósforo ligado ao alumínio e as formas mais lábeis e solúveis em ambientes redutores estão fracamente representadas. Assim, e de forma quantitativa, o fósforo ligado ao ferro representa, para o reservatório de Três Marias, entre 38,6% e 48,7% do fósforo inorgânico total extraído e para o reservatório de Tucuruí valores superiores, entre 57,4% e 68,2% do referido fósforo inorgânico. Por sua vez, a fracção deste elemento ligado ao cálcio situa-se entre 40,7% e 45,8%, para Três Marias, e 15,9% e 29,7% do fósforo inorgânico total extraído, para Tucuruí.

Conclui-se, então, que tal como se verificou através da análise de *clusters* para os teores totais e pelos coeficientes de correlação de Pearson, o elemento que influencia de forma significativa a retenção de fósforo nos sedimentos analisados é, sem dúvida, o ferro. De acordo com estes resultados, nos sedimentos de ambos os sistemas, o fósforo é principalmente retido por adsorção, fixação ou precipitação em óxidos e hidróxidos de ferro e como estes fenómenos são fenómenos de superfície, ocorrem em maior extensão em partículas mais finas que têm elevada superfície específica e são mais reactivas física e quimicamente.

Assim, a caracterização química, física e mineralógica dos sedimentos dos dois sistemas de albufeiras brasileiras considerados neste estudo (Três Marias e Tucuruí) mostra claramente a boa qualidade destes para uso agrícola pois, para a maior parte das variáveis que influenciam essa qualidade, os sedimentos ultrapassam os valores médios estabelecidos para solos minerais. Estes estudos demonstram ser da maior importância a avaliação da viabilidade económica da remoção de sedimentos das albufeiras e da sua utilização como solos agrícolas ou como fertilizantes em solos de baixa qualidade. Sendo os resultados positivos e se houver interesse das autoridades competentes é, ainda, possível reverter o efeito negativo do assoreamento e da eutrofização das albufeiras, convertendo-se deste modo, a causa de um problema mundial num recurso com imenso valor.

Por outro lado, experiências agrícolas desenvolvidas paralelamente vieram confirmar os resultados obtidos pelos ensaios laboratoriais uma vez que, no que diz respeito ao desenvolvimento e produtividade de várias espécies vegetais sob o ponto de vista nutritivo, os sedimentos excederam os resultados obtidos por um solo comum.

## 8. Bibliografia

- Actlabs Group of Companies (2006). *Method description*. Acedido em 11 de Abril de 2008, em: <http://www.actlabs.com/home.htm>.
- Almeida, J.A., Torrent, J. e Barrón, V. (2003). Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfatos em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, **27**: 985-1002.
- Aminot, A. e Andrieux, F. (1996). Concept and determination of exchangeable phosphate in aquatic sediments. *Wat. Res.*, **v.30,n.11**: 2805-2811.
- Bender, M.R. e Wood, C.W. (2000). Total phosphorus in soil. Em: Pierzynski, G.M. (ed.), *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*. Southern Cooperative Series Bulletin nº 396. North Carolina State University, Manhattan. p 45-49.
- Bisutti, I., Hilke, I. e Raessler, M. (2004). Determination of total carbon – an overview of current methods. *Trends in Analytical Chemistry*, **23(10-11)**: 716-726.
- Castro, A.F.R. (2001). Validação de métodos internos em laboratórios de análise química. RELACRE - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. 18 p.
- Chang, S.C. and Jackson, M.L. (1957). Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science*, **84**:133-144.
- Comissão Mundial de Barragens (CMB) (1999). Usina hidrelétrica de Tucuruí (Brasil). *Relatório final da fase de escopo*. Secretariado da Comissão Mundial de Barragens, South Africa. 47 p.
- Costa, M.L., Carmo, M.S. e Behling, H. (2005). Mineralogia e geoquímica de sedimentos lacustres com substrato laterítico na Amazônia brasileira. *Revista Brasileira de Geociências*, **34(2)**: 165-176.
- Cruz, M.J. e Braz, R. (2008). *A eutrofização dos sistemas aquáticos*. Acedido em 18 de Novembro de 2008, no Web site: <http://www.naturlink.pt>.
- Curi, N. (coord.) (1993). *Vocabulário de ciência do solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Campinas, Brasil. 90 p.



- Dabin, B. (1980). Phosphorus deficiency in tropical soils as a constraint on agricultural output. Em: *Soil-related constraints to food production in the tropics*. Colloquium, Los Baños. p 217-232.
- Dias, J.M.A. (2004). *A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos (Uma introdução à oceanografia geológica)*. Acedido em 10 de Abril de 2008, no Web site da: Universidade do Algarve, em: <http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/indexeB.html>.
- Díaz-Espejo, A., Serrano, L. e Toja, J. (1999). Changes in sediment phosphate composition of seasonal ponds during filling. *Hydrobiologia*, **392**: 21-28.
- Especificação LNEC (1966) - Solos. Análise granulométrica. Norma E-196, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Portugal.
- Especificação LNEC (1967) - Solos. Determinação do teor em matéria orgânica. Norma E-201, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Portugal.
- Especificação LNEC (1970) - Solos. Análise granulométrica por peneiração húmida. Norma E-239, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Portugal.
- Figueiredo, A.G. e Brehm, I. (2000). Amostragem geológica na pesquisa mineral. *Brazilian Journal of Geophysics*, **18(3)**: 269-280.
- Fonseca, R.M.F. (2002). *As albufeiras como estações de trânsito na sedimentação. Estudo geológico sobre a re-utilização de sedimentos de sistemas portugueses e brasileiros*. Tese de Doutoramento. Departamento de Geociências da Universidade de Évora, Évora. 649 p.
- Fonseca, R. e Barriga, F.J.S. (2003a). Assoreamento de albufeiras e utilização agrícola dos materiais depositados: uma estratégia ambientalmente correcta para recuperar e fertilizar solos pobres/degradados. [CD-ROM]. *Ciências da Terra*, V: H53-H56. UNL, Lisboa.
- Fonseca, R. e Barriga, F.J.S. (2003b). Dos solos para os lagos artificiais: transformações mineralógicas e químicas dos materiais depositados. [CD-ROM]. *Ciências da Terra*, V: B40-B43. UNL, Lisboa.
- Fonseca, R., Barriga, F.J.A.S., Canário, T. e Theodoro, S. (*in litt.*). Mineralogy and geochemistry of brazilian reservoir sediments: na approach to the green revolution in tropical environments. Em: Proceedings of the Second International Workshop "Rocks for Crops", Kenya, 16<sup>th</sup> July 2007.

- Fonseca, R., Canário, T. e Barriga, F. (2006a). Implicações da mineralogia das argilas no comportamento geoquímico do fósforo de sedimentos de lagos artificiais Mediterrânicos e Tropicais. Em: *VII Congresso Nacional de Geologia – Resumos Alargados*. Estremoz, 29 Junho a 13 Julho, Sociedade Geológica de Portugal, Évora. p 479-482.
- Fonseca, R., Canário, T., Barriga, F., Theodoro, S. e Morais, M. (2006b). Influência da geologia da bacia de drenagem na geoquímica dos sedimentos da albufeira de Três Marias (Minas Gerais, Brasil). Em: *VII Congresso Nacional de Geologia – Resumos Alargados*. Estremoz, 29 Junho a 13 Julho, Sociedade Geológica de Portugal, Évora. p 483-486.
- Fonseca, R., Barriga, F.J.A.S., Theodoro, S., Canário, T. e Morais, M.M. (2007). The Três Marias reservoir, a sink for sediments outcoming from over-erosion of soils in Minas Gerais, Brazil. Em: Sobral, M. e Gunkel, G. (Eds.), *Reservoirs and rivers basins management*, Topic 6 – Use of deposited sediments in reservoirs, Technical University of Berlin, p 182-197.
- Fytianos, K. e Kotzakioti, A. (2005). Sequential fractionation of phosphate in lake sediments of northern Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, **100**: 191-200.
- Gatiboni, L.C. (2003). *Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Maria, RS, Brasil. 231 p.
- Gleyzes, C., Tellier, S. e Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, **21(6+7)**: 451-467.
- Golterman, H., Paing, J., Serrano, L. e Gomez, E. (1998). Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. *Hydrobiologia*, **364**: 99-104.
- Golterman, H.L. (2001). Fractionation and bioavailability of phosphates in lacustrine sediments: a review. *Limnetica*, **20(1)**: 15-29.
- Gomes, C.F. (1986). *Argilas – O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 457 p.
- Gomez, E., Durillon, C., Rofes, G. e Picot, B. (1999). Phosphate adsorption and release from sediments of Brackish lagoons: pH, O<sub>2</sub> and loading influence. *Wat. Res.*, **33**: 2437-2447.

- Grennberg, A., Clesceri, L. e Eaton, A. (1998). 4500-P Phosphorus. Em: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>th</sup> Edition, American Public Health Association. Washington. p 4-108 – 4-117.
- Groot, C.J. & Golterman, H.L. (1990). Sequential fractionation of sediment phosphate. *Hydrobiologia*, **192**: 143-148.
- Harris, D.C. (1999). *Quantitative Chemical Analysis*. Fifth Edition. W.H. Freeman and Company. New York. p 69-82.
- Harstad, L.E. (2005). *Chemical Fractionation and Solubility of Phosphorus in Dairy Manure-Amended Soils as a Predictor of Phosphorus Concentration in Runoff*. Thesis of Master of Science, Soil Science. Texas A&M University. Houston. 114 p.
- Hernandez, H.M.O. e Theodoro, S.H. (2006). Caracterização ambiental para a identificação de áreas de geração de sedimentos. *Estudas e estratégias para a utilização de sedimentos acumulados nos reservatórios de hidrelétricas de forma a resolver conflitos socioambientais*. Brasília. 59 p.
- Hesse, P.R. (1971). *A textbook of soil chemical analysis*. John Murray Ltd. Great Britain. p 255-300.
- Hoyle, C. (2004). *Phosphorus Cycling in Lake Brienz, Switzerland*. MSc Thesis. UNESCO-IHE, EAWAG, Kastanienbaum, Switzerland. 57 p.
- INIAP, Instituto Nacional de Investigação Agrária e das Pescas. *Redução da lixiviação de agroquímicos para os aquíferos*. Medidas Agro-ambientais. Métodos analíticos para a análise da terra. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- IPAC (2005). Guia para a acreditação de laboratórios químicos - OGC002. Instituto Português de Acreditação. 40 p.
- Jin, X., Wang, S., Pang, Y. e Wu, F.C. (2006). Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic áreas in Taihu Lake, China. *Environmental Pollution*, **139**: 288-295.
- Kaiserli, A., Voutsas, D. e Samara, C. (2002). Phosphorus fractionation in lake sediments – Lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Chemosphere*, **46**: 1147-1155.



- Katsaounos, C.Z., Giokas, D.L., Leonardos, I.D. e Karayannis, M.I. (2007). Speciation of phosphorus fractionation in river sediments by explanatory data analysis. *Water Research*, **41**: 406-418.
- LQARS, Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (1977). *Fósforo e potássio assimiláveis – Método Egner-Riehm*. Sector Fertilidade do Solo, Documentação nº2. Ministério da Agricultura e Pescas.
- Manning, P.G. (1989). Iron, phosphorus and lead relationships in suspended sediments from Lake St. Clair and the Detroit River. *Canadian Mineralogist*, **27**: 247-255.
- Maroco, J. (2007). *Análise Estatística com utilização do SPSS*. 3ª Edição. Edições Sílabo Lda. Lisboa. 822 p.
- Medeiros, J.J.G., Cid, B.P. e Gómez, E.F. (2005). Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediments samples. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**: 873-878.
- Miller, J.N. e Miller, J.C. (2005). *Statistics for analytical chemistry*. Fifth edition. Pearson Education Limited. Harlow, England. 268 p.
- Mogollón, J.L., Ramirez, A.J., Bifano, C. (1995). Influence of sampling strategy, lithology, vegetation and rainfall on metal background concentrations in sediment of the tropical Tuy River basin, Venezuela. *Chemical Geology*, **121**: 263-272.
- Moore, D.M. e Reynolds, R.C. (1997). *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, Oxford. New York. 378 p.
- Moore, P. e Coale, F. (2000). Phosphorus fractionation in flooded soils and sediments. Em: Pierzynski, G.M. (ed.), *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*. Southern Cooperative Series Bulletin nº 396. North Carolina State University, Manhattan. p 60-64.
- Moreno, I.H. (1987). *Estudos limnológicos na represa de Três Marias (MG), com ênfase no ciclo do fósforo*. Dissertação de mestrado. Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP. 130 p.
- NP EN ISO/IEC 17025 (2000). Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração. Instituto Português da Qualidade. 40 p.
- O'Halloran, I.P. (1993). Total and organic phosphorus. Em: Carter, M.R. (Ed.), *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers. USA. p 213-229.

- Olsen, S.R. e Sommers, L.E. (1982). Phosphorus. Em: Page, A.L.; Miller, R.H. & Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties*, Agronomy, monograph number 9, 2nd Edition, American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison. Wisconsin USA, p 403-430.
- Pansu, M. e Gautheyrou, J. (2006). *Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 993 p.
- Pardo, P., López-Sánchez, J.F. e Rauret, G. (1998). Characterisation, validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments. *Analytica Chimica Acta.*, **376**: 183-195.
- Pardo, P., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., Ruban, V., Muntau, H. e Quevauviller, Ph. (1999). Study of the stability of extractable phosphate content in a candidate reference material using a modified Williams extraction procedure. *The Analyst*, **124**: 407-411.
- Pardo, P., López-Sánchez, J.F. e Rauret, G. (2003a). Analytical approaches to the determination of phosphorus partitioning patterns in sediments. *J. Environ. Monit.*, **5**: 312-318.
- Pardo, P., López-Sánchez, J.F. e Rauret, G. (2003b). Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure. *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**: 248-254.
- Pardo, P., Rauret, G. e López-Sánchez, J.F., (2004). Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments – A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol. *Analytica Chimica Acta*, **508**: 201-206.
- Peech, M. (1982). Hydrogen-Ion activity. Em: Page, A.L.; Miller, R.H. & Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties*, Agronomy, monograph number 9, 2nd Edition, American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison. Wisconsin USA, p 914-926.
- Pellegrini, J.B.R. (2005). *Fósforo na água e no sedimento na microbacia hidrográfica do Arroio Lino – Agudo - RS*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Maria, RS, Brasil. 85 p.
- Pettersson, K., Boström, B. e Jacobsen, O. (1988). Phosphorus in sediments – speciation and analysis. *Hydrobiologia*, **170**: 91-101.

- Pettijohn, E.J. (1975). *Sedimentary rocks*. 3rd Edition, Harper International Edition. Harper & Row Publishers. New York. 628 p.
- Pierzynski, G.M. (2000). Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters: Introduction. Em: Pierzynski, G.M. (ed.), *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*. Southern Cooperative Series Bulletin nº 396. North Carolina State University, Manhattan. p 1-3.
- Pimmel, A. e Claypool, G., (2001). Introduction to shipboard organic geochemistry on the *JOIDES Resolution*. *ODP Tech. Note*, 30. Acedido em 21 de Julho de 2006, no Web site: <http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/INDEX.HTM>.
- Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C. e Blackwood, D.S. (2001). *A laboratory manual for X-ray powder diffraction*. Acedido em 5 de Abril de 2006, no Web site da: U.S. Geological Survey, em: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/index.htm>.
- Protazio, L. (2004). Avaliação de procedimentos de extração sequencial de fósforo em sedimento. *Revista Analytica*, 8: 35-41.
- Ribeiro, D.C., Martins, G., Nogueira, R., Cruz, J.V. e Brito, A.G. (2008). Phosphorus fractionation in volcanic lake sediments (Azores – Portugal). *Chemosphere*, 70: 1256-1263.
- Rocha, A.T., Duda, G.P., Nascimento, C.W.A. e Ribeiro, M.R. (2005). Fracionamento do fósforo e avaliação de extratores do P-disponível em solos da Ilha de Fernando de Noronha. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.9, n.2: 178-184.
- Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H. e Quevauviller, Ph. (1999). Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus formas in lake sediment. *J. Environ. Monit.*, 1: 51-56.
- Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H. e Quevauviller, Ph. (2001a). Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material. *J. Environ. Monit.*, 3: 121-125.
- Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H. e Quevauviller, Ph. (2001b). Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments – A synthesis of recent works. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370: 224-228.
- Santos, J.Q. (1996). *Fertilização. Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos*. Eds. F. Castro. Publicações Europa-América Lda. Lisboa. 414 p.



- Santos, P.S. (1989). *Ciência e tecnologia de argilas – Volume 1*. 2ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 528 p.
- Sharpley, A.N. (2000). Bioavailable phosphorus in soil. Em: Pierzynski, G.M. (ed.), *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*. Southern Cooperative Series Bulletin nº 396. North Carolina State University, Manhattan. p 39-45.
- Silva, F.C. e Raij, B. van (1999). Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.34, n.2: 267-288.
- Sims, J.T. (2000). Soil test phosphorus: principles and overview. Em: Pierzynski, G.M. (ed.), *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*. Southern Cooperative Series Bulletin nº 396. North Carolina State University, Manhattan. p 5-12.
- Singh, B.R., Krogstad, T., Shivay, Y.S., Shivakumar, B.G. e Bakkegard, M. (2005). Phosphorus fractionation and sorption in P-enriched soils of Norway. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 73: 245-256.
- Sparks, D.L. (1995). *Environmental soil chemistry*. Academic Press Inc. San Diego, California. 267 p.
- Teófilo, F.H.P. e Frota, J.N.E. (1982). Formas de fósforo e sua disponibilidade em solos da região da Ibiapaba-CE. *Ciê. Agron.*, 13: 61-69.
- Theodoro, S., Fonseca, R., Barriga, F.J.A.S., Macedo, I. e Morais, M. (2007). The use of accumulated sediments in the Tucuruí and Três Marias dams to recuperate degraded areas. Em: Sobral, M. e Gunkel, G. (Eds.), *Reservoirs and rivers basins management, Topic 6 – Use of deposited sediments in reservoirs*, Technical University of Berlin, p 211-225.
- Theodoro, S.H. (coord.) (2008). Estudos e estratégias para a utilização de sedimentos acumulados nos reservatórios de hidrelétricas de forma a resolver conflitos socioambientais. *Edital ANEEL, Ciclo 2003/2004*, Brasília, 128 p.
- Tiessen, H. e Moir, J.O. (1993). Characterization of available P by sequential extraction. Em: Carter, M.R. (Ed.), *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers. USA. p 73-85.
- Tung, J.W.T. e Tanner, P.A. (2003). Instrumental determination of organic carbon in marine sediments. *Marine Chemistry*, 80: 161-170.

- Valladares, G.S., Pereira, M.G. e Anjos, L.H.C. (2003). Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. *Bragantia, Campinas*, v.62, n.1: 111-118.
- Varenes, A. (2003). *Produtividade dos solos e ambiente*. Escolar Editora. Lisboa. 490 p.
- Wedepohl, K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59, n.7: 1217-1232.
- Williams, J.D.H., Syers, J.K., Harris, R.F. e Armstrong, D.E. (1971). Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Science Soc. America*, 35:250-255.
- WTW (2004). *Operating manual inolab pH/cond720*. WTW GmbH. Weilheim. 70 p.
- Zhang, H. e Kovar, J.L. (2000). Phosphorus fractionation. Em: Pierzynski, G.M. (ed.), *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*. Southern Cooperative Series Bulletin nº 396. North Carolina State University, Manhattan. p 39-45.

# **ANEXOS**



## **Anexo A**

### **Procedimentos Experimentais**

## Anexo A.1 – Procedimento Experimental para Extração do Fósforo Disponível

### 1. Soluções

#### A – Solução de ácido láctico hidratado

1. Num balão de 2 litros colocar:
  - 450 g de ácido láctico (374 mL) + 900 mL de água destilada
2. Tomar nota do volume obtido fazendo um traço no balão;
3. Aquecer em banho-maria (a cerca de 95°C) durante 48 horas para completar hidrólise do ácido;
4. Deixar arrefecer, verificar o volume e perfazer (se necessário) com água destilada até ao volume inicial;
5. A solução deverá ser aproximadamente 3M-3,5M. Para verificar esta concentração procede-se a uma titulação com uma solução de NaOH 1M:
  1. Pesar 4 g de NaOH e adicionar 100 mL de água destilada;
  2. Colocar num erlenmeyer 20 mL da solução de ácido láctico hidratado e 3 gotas de fenolftaleína;
  3. Utilizando uma bureta deixar cair gota a gota NaOH 1M até ao aparecimento de cor rosada (aprox. 70 mL):

$$C_{\text{ác. láctico}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ác. Láctico}}}$$

#### B – Solução extractiva de reserva

Balão de 2 litros	Balão de 1 litro
Volume ácido láctico igual a $2000/C_{\text{ác. láctico}}$	Volume ácido láctico igual a $1000/C_{\text{ác. láctico}}$
357 mL de ácido acético a 96% (342 mL a 100%)	178,5 mL de ácido acético a 96% (171 mL a 100%)
154 g de acetato de amónio	77 g de acetato de amónio
Perfazer o volume do balão com água destilada	

### **C – Solução extractiva de ensaio**

- A solução a usar no ensaio prepara-se diluindo **10 vezes** a solução extractiva de reserva (Ex. para 20 amostras juntar 200 mL da solução anterior com 1800 mL de água destilada).

**Nota:** esta solução é 0,1M em lactato de amónio e 0,4M em ácido acético e deve ter um pH compreendido entre **3,65 e 3,75**.

### **2. Extracção**

1. Pesar 5 g de sedimento para um frasco de plástico de 250mL;
2. Juntar 100 mL da solução extractiva de ensaio;
3. Agitar durante 2 horas num agitador de velocidade constante;
4. Filtrar por um filtro de pregas;
5. Determinar neste extracto o fósforo disponível.



## Anexo A.2 – Procedimento Experimental para Extração do Fósforo Orgânico

1. Pesar 1,0 g de amostra (< 2 mm) num cadinho de porcelana e colocá-lo na mufla (colocar um cadinho vazio para ensaio em branco);
2. Aumentar a temperatura lentamente até 550°C durante aproximadamente 2 horas (5°C/min), mantendo esta temperatura por 1 hora e deixar arrefecer;
3. Transferir a amostra queimada para um tubo de centrífuga de polipropileno (100 mL) para extração do fósforo total;
4. Num outro tubo de centrífuga pesar 1,0 g de amostra não queimada para extração do fósforo inorgânico;
5. Adicionar 50 mL da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N às duas amostras, misturar bem e aguardar alguns minutos antes de tapar o tubo para evitar pressões de CO<sub>2</sub> libertado (utilizar tubo sem amostra para ensaio em branco);
6. Agitar os tubos durante 16 horas;
7. Centrifugar as amostras a aproximadamente 1100 rpm durante 15 min. (se o extracto não estiver límpido, filtrar utilizando papel de filtro resistente a ácido);
8. Determinar a concentração de fósforo em alíquotas de sobrenadante límpido ou de filtrado, pelo método do ácido ascórbico.

### Cálculos

Após determinar a concentração de fósforo nos extractos da amostra queimada e não queimada e de convertê-la em mg P kg<sup>-1</sup> amostra, o fósforo orgânico é calculado:

$$P_o = P_{\text{amostra queimada}} - P_{\text{amostra não queimada}}$$

## Anexo A.3 – Procedimento Experimental para Determinação do Fósforo por Espectrocolorimetria

### 1 - Soluções

1. Solução de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 2,5 M: diluir 140 (**70**) mL de  $H_2SO_4$  concentrado em 800 (**400**) mL de água destilada; deixar arrefecer e perfazer os 1000 (**500**) mL.
2. Solução de Molibdato de Amónio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ): pesar 20 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  e dissolver em 500 mL de água destilada (preparar nova solução em cada semana e guardar em garrafa de vidro escuro).
3. Solução de Antimónio Tartarato de Potássio Hemidratado ( $KSbOC_4H_4O_6,0.5H_2O$ ): pesar 1,375 g de  $KSbOC_4H_4O_6,0.5H_2O$  e dissolver em 500 mL de água destilada (preparar nova solução em cada semana e guardar em garrafa de vidro escuro).
4. Solução de Ácido Ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ): dissolver 8,75 (**1,76**) g de ácido ascórbico em 500 (**100**) mL de água destilada (preparar nova solução todos os dias ou manter 1 semana a 4°C).
5. Mistura de Reagentes: misturar os reagentes anteriores, pela seguinte ordem, agitando e homogeneizando entre cada adição:
  1. 165 (**50**) mL de solução  $H_2SO_4$  2,5 M;
  2. 50 (**15**) mL de solução de molibdato de amónio;
  3. 100 (**30**) mL de solução de ácido ascórbico;
  4. 16 (**5**) mL de solução de antimónio tartarato de potássio;
  5. adicionar 100 (**30**) mL de água destilada.

**Nota:** preparar mistura nova todos os dias (duração aproximada de 4 horas)

6. p-nitrofenol 0,25%: pesar 0,25 g de p-nitrofenol e dissolver em 100 ml de  $H_2O$  destilada em balão volumétrico (armazenar em frasco de vidro escuro).
7. Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 5N: dissolver 200 g de NaOH em 600 mL de água destilada, deixar arrefecer e completar a 1000 mL.
8. Solução de Ácido Clorídrico (HCl) 5N: adicionar 420 mL de HCl a 500 mL de água destilada, deixar arrefecer e completar a 1000 mL.
9. Solução padrão de fósforo: pesar 0,4393 g de  $KH_2PO_4$  e dissolver em 1000 mL de água destilada ( $100 \mu\text{g P mL}^{-1}$ ). Diluir 10 mL desta solução em 100 mL de água destilada ( $10 \mu\text{g P mL}^{-1}$ ).

**2 – Técnica****A – Curva padrão do Fósforo**

1. Medir para erlenmeyers de 50 mL os volumes da solução padrão de fósforo presentes na tabela seguinte, adicionando a diferença para 10 mL com a solução extractiva, 5 mL da solução de mistura de reagentes para o desenvolvimento da cor e 10 mL de água destilada para completar os 25 mL:

Solução padrão 10 ppm (mL)	Solução extractiva (mL)	Sol. de mistura de reagentes (mL)	Água destilada (mL)	P (ppm)
0,0	10,0	5	10	0,0
0,5	9,5	5	10	0,2
1,0	9,0	5	10	0,4
1,5	8,5	5	10	0,6
2,0	8,0	5	10	0,8
2,5	7,5	5	10	1,0
3,0	7,0	5	10	1,2

2. Após 30 minutos, elaborar uma curva padrão medindo a absorvância no espectrofotómetro UV/Visível utilizando um comprimento de onda de 890 nm.

**B – Determinação do Fósforo**

1. Medir 10 mL do extracto obtido para erlenmeyers de 50 mL;
2. Adicionar gota de p-nitrofenol 0,25% (amarelo=básico, incolor=ácido);
3. Como método funciona a pH entre 5,6-7,6 adicionar gota-a-gota solução de HCl 5N a todos os extractos que aparentem coloração amarela;
4. Se necessário adicionar gota-a-gota solução NaOH 5N a extractos que aparentem precipitado;
5. Adicionar 5 mL da solução de mistura de reagentes;
6. Juntar 10 mL de água destilada e homogeneizar;
7. Esperar 30 minutos (a coloração mantém-se estável aproximadamente 24 horas);
8. Ler a absorvância a 890 nm no espectrofotómetro UV/Visível.



**C – Cálculos**

A quantidade de fósforo é dado em  $\text{mg P kg}^{-1}$  amostra através de:

$$P_{\text{extraído}} (\text{mg kg}^{-1}) = P \times \frac{V_{\text{ext}}}{M_s} \times \frac{V_a}{V_b}$$

Onde:

P – quantidade de fósforo lido (mg/L)

$V_{\text{ext}}$  – Volume de extracto utilizado (mL)

$M_s$  – massa de amostra (g)

$V_a$  – Volume total de leitura (mL)

$V_b$  – Volume de extracto lido (mL)

## **Anexo A.4 – Procedimento Experimental para Fraccionamento do Fósforo**

### **1 – Reagentes**

- **Cloreto de Amónio 1 M**: dissolver 53,3 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em 1 L água desionizada (AD).
- **Fluoreto de Amónio 0,5 M, pH 8,2**: dissolver 18,5 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  em 1 L de AD e ajustar pH a 8,2 com  $\text{NH}_4\text{OH}$  4 M.
- **Hidróxido de Sódio 2 M e 0,1 M**: dissolver 80 g e 4,0 g, respectivamente, de  $\text{NaOH}$  em 1 L de AD.
- **Solução de Cloreto de Sódio Saturada**: adicionar 400 g de  $\text{NaCl}$  em 1 L AD.
- **Ácido Sulfúrico 0,25 M**: diluir 14 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para 1 L com AD.
- **Ácido Clorídrico 2 M**: diluir 168 mL de  $\text{HCl}$  concentrado para 1 L com água AD.
- **Citrato de Sódio 0,3 M**: dissolver 88,2 g de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 1 L de AD.
- **Bicarbonato de Sódio 1 M**: dissolver 84 g de  $\text{NaHCO}_3$  em 1 L de AD.
- **Ácido Bórico 0,8 M**: dissolver 50 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em 1 L de AD.
- **Ditionito de Sódio**
- **p-nitrofenol 0,25%**: dissolver 0,25 g de p-nitrofenol em 100 mL de AD.

### **2 – Procedimento Experimental (para solos NÃO CALCÁRIOS)**

#### **A) P solúvel e fracamente ligado**

1. Pesar 1,0 g de amostra (< 2 mm) para frasco de polietileno;
2. Adicionar 50 mL  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M e agitar durante 30 min.;
3. Decantar o sobrenadante para erlenmeyer de 50 mL (se necessário centrifugar 10 min. a 1000 rpm) e completar o volume com AD - (**extracto A**).

#### **B) P ligada ao Alumínio**

1. Adicionar 50 mL de  $\text{NH}_4\text{F}$  0,5 M (pH 8,2) ao resíduo;
2. Agitar a suspensão durante 1 hora;
3. Decantar o sobrenadante para um erlenmeyer de 100 mL (se necessário centrifugar 10 min. a 1000 rpm) – (**extracto B**);

4. Lavar a amostra duas vezes com porções de 25 mL de solução saturada de NaCl (decantar/centrifugar);
5. Juntar o sobrenadante ao extracto B e completar com AD;
6. Aquando da determinação de P adicionar 15 mL de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,8M para eliminar interferências do ião fluoreto.

**C) P ligado ao Ferro**

1. Adicionar 50 mL de NaOH 0,1 M ao resíduo;
2. Agitar durante 17 horas;
3. Decantar o sobrenadante para um erlenmeyer de 100 mL (se necessário centrifugar 10 min. a 1000 rpm) – **(extracto C)** ;
4. Lavar a amostra duas vezes com porções de 25 mL de solução saturada de NaCl (decantar/centrifugar);
5. Juntar o sobrenadante ao extracto C e completar com AD.

**D) P solúvel em meio redutor**

1. Adicionar 40 mL de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  0,3 M e 5 mL de  $\text{NaHCO}_3$  1 M ao resíduo;
2. Aquecer a suspensão a 85 °C num banho termoestabilizado;
3. Adicionar 1,0 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , agitar rapidamente e aquecer durante 15 min. ;
4. Decantar o sobrenadante para um erlenmeyer de 100 mL (se necessário centrifugar 10 min. a 1000 rpm) – **(extracto D)**;
5. Lavar a amostra duas vezes com porções de 25 mL de solução saturada de NaCl (decantar/centrifugar);
6. Juntar o sobrenadante ao extracto D e completar com AD;
7. Expor extracto D ao ar para oxidar o  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

**E) P ligado ao Cálcio**

1. Adicionar 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 M ao resíduo;
2. Agitar durante 1 hora;
3. Decantar o sobrenadante para um erlenmeyer de 100 mL (se necessário centrifugar 10 min. a 1000 rpm) – **(extracto E)**;
4. Lavar a amostra duas vezes com porções de 25 mL de solução saturada de NaCl (decantar/centrifugar);
5. Juntar o sobrenadante ao extracto E e completar com AD.



## **Anexo B**

**Resultados da Análise Textural**

**e**

**Carbono Orgânico**

## Anexo B.1

Tabela B.1 – Valores utilizados para a construção das curvas cumulativas da fracção arenosa e da distribuição normal de Gauss.

Dimensão (escala $\phi$ )	Dimensão (mm)	Distribuição Normal			TUC 4			TUC 19		
		% Cumulativa	Massa retida (g)	Frequência (% retida/Total)	% Cumulativa	Massa retida (g)	Frequência (% retida/Total)	% Cumulativa		
-2	4,000	0,02	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00		
-1,5	2,830	0,15	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00		
-1	2,000	0,88	0,043	0,28	0,28	0,065	0,40	0,40		
-0,5	1,410	3,75	0,051	0,34	0,62	0,019	0,12	0,52		
0	1,000	12,00	0,058	0,38	1,00	0,015	0,09	0,61		
0,5	0,710	27,50	0,072	0,48	1,48	0,009	0,06	0,67		
1	0,500	50,00	0,336	2,22	3,70	0,015	0,09	0,76		
1,5	0,350	72,50	1,474	9,73	13,43	0,017	0,11	0,87		
2	0,250	88,00	3,846	25,39	38,82	0,069	0,43	1,30		
2,5	0,177	96,00	4,488	29,63	68,44	1,833	11,38	12,68		
3	0,125	99,00	2,857	18,86	87,31	7,400	45,94	58,61		
3,5	0,088	99,85	1,422	9,39	96,69	2,951	18,32	76,93		
4	0,062	99,98	0,485	3,20	99,89	2,998	18,61	95,54		
< 4	< 0,062	100,00	0,016	0,11	100,00	0,718	4,46	100,00		
Total			15,15	100,00		16,11	100,00			

## Anexo B.2

**Tabela B.2 – Valores de percentagem cumulativa utilizados na construção das Curvas cumulativas da fracção argilo-siltosa das diferentes amostras.**

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	% Cumulativa					% Cumulativa				
	TM 5	TM 7	TM 10A	TM 17	TM 20	TUC 4	TUC 7	TUC 8	TUC 15	TUC 19
0,1000										
0,1104	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1219	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1346	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1486	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1641	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1812	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2208	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2438	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2692	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2972	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,3282	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,3624	0,0163	0,0000	0,0060	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,4001	0,5039	0,0000	0,2539	0,0834	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,4417	1,7852	0,2024	1,1283	0,6130	0,2271	0,2646	0,0782	0,1851	0,0842	0,0000
0,4877	3,8572	1,1074	2,7045	1,6876	1,1852	1,3593	0,4954	1,0043	0,4961	0,0043
0,5385	6,6351	2,4941	4,8614	3,1734	2,5318	2,8530	1,2798	2,2415	1,1975	0,1621
0,5945	10,0138	4,3400	7,5168	5,0052	4,2435	4,7365	2,4236	3,8763	2,1535	0,4406
0,6564	13,8607	6,5986	10,5661	7,1039	6,2840	6,9873	3,8795	5,8676	3,3189	0,7628
0,7248	18,0203	9,1526	13,8757	9,3642	8,5328	9,4770	5,5629	8,1073	4,6322	1,1426
0,8002	22,3319	11,8986	17,3126	11,6870	10,8955	12,1082	7,3778	10,4997	6,0329	1,5565
0,8835	26,6475	14,7446	20,7563	13,9852	13,2895	14,7934	9,2336	12,9567	7,4651	1,9801
0,9755	30,8445	17,6165	24,1087	16,1903	15,6465	17,4544	11,0565	15,4034	8,8831	2,3993
1,0771	34,8456	20,4799	27,3134	18,2661	17,9335	20,0456	12,8063	17,7969	10,2595	2,8028
1,1892	38,6219	23,3407	30,3573	20,2089	20,1533	22,5539	14,4760	20,1278	11,5874	3,1848
1,3130	42,1938	26,2451	33,2725	22,0481	22,3452	24,9999	16,0926	22,4213	12,8808	3,5464
1,4497	45,6234	29,2724	36,1287	23,8407	24,5809	27,4342	17,7102	24,7335	14,1735	3,8942
1,6006	48,9876	32,5119	39,0100	25,6539	26,9450	29,9197	19,3954	27,1340	15,5088	4,2378
1,7673	52,3594	36,0464	41,9973	27,5532	29,5218	32,5197	21,2172	29,6941	16,9331	4,5883
1,9512	55,7773	39,9221	45,1402	29,5829	32,3719	35,2764	23,2305	32,4658	18,4847	4,9550
2,1544	59,2431	44,1441	48,4527	31,7632	35,5272	38,2079	25,4714	35,4775	20,1914	5,3447
2,3786	62,7204	48,6697	51,9103	34,0877	38,9851	41,3046	27,9531	38,7299	22,0588	5,7617
2,6263	66,1553	53,4232	55,4654	36,5337	42,7179	44,5402	30,6730	42,2046	24,1256	6,2086
2,8997	69,4887	58,3085	59,0589	39,0698	46,6807	47,8795	33,6190	45,8723	26,3669	6,6877
3,2016	72,6664	63,2164	62,6271	41,6588	50,8127	51,2813	36,7689	49,6934	28,7938	7,2006
3,5348	75,6413	68,0351	66,1072	44,2627	55,0434	54,7026	40,0934	53,6225	31,4038	7,7483
3,9028	78,3779	72,6582	69,4429	46,8457	59,2980	58,1022	43,5580	57,6121	34,1920	8,3311



Anexos

(Continuação da tabela B.2)

4,3091	80,8592	76,9954	72,5917	49,3790	63,5033	61,4446	47,1257	61,6161	37,1508	8,9491
4,7578	83,0827	80,9754	75,5243	51,8405	67,5901	64,7000	50,7546	65,5894	40,2679	9,6013
5,2531	85,0580	84,5465	78,2242	54,2151	71,4953	67,8436	54,3987	69,4881	43,5261	10,2862
5,7999	86,8071	87,6812	80,6892	56,4959	75,1659	70,8569	58,0072	73,2705	46,9019	11,0014
6,4037	88,3565	90,3718	82,9266	58,6811	78,5590	73,7252	61,5246	76,8952	50,3643	11,7448
7,0704	89,7347	92,6272	84,9502	60,7734	81,6416	76,4364	64,8922	80,3209	53,8752	12,5152
7,8064	90,9681	94,4713	86,7779	62,7783	84,3924	78,9806	68,0505	83,5076	57,3894	13,3136
8,6191	92,0788	95,9384	88,4284	64,7032	86,8022	81,3501	70,9457	86,4189	60,8573	14,1457
9,5164	93,0843	97,0707	89,9205	66,5572	88,8729	83,5400	73,5332	89,0237	64,2276	15,0233
10,5071	93,9972	97,9159	91,2715	68,3506	90,6190	85,5492	75,7841	91,3004	67,4498	15,9675
11,6010	94,8261	98,5248	92,4972	70,0948	92,0663	87,3819	77,6883	93,2400	70,4789	17,0096
12,8087	95,5771	98,9477	93,6109	71,8016	93,2500	89,0469	79,2545	94,8469	73,2768	18,1907
14,1421	96,2533	99,2305	94,6224	73,4827	94,2100	90,5566	80,5080	96,1385	75,8144	19,5631
15,6144	96,8569	99,4134	95,5388	75,1487	94,9883	91,9258	81,4846	97,1431	78,0722	21,1863
17,2399	97,3902	99,5299	96,3644	76,8090	95,6264	93,1699	82,2275	97,8983	80,0407	23,1239
19,0347	97,8556	99,6057	97,1018	78,4712	96,1618	94,3027	82,7807	98,4476	81,7210	25,4380
21,0163	98,2564	99,6600	97,7516	80,1400	96,6260	95,3351	83,1849	98,8353	83,1231	28,1819
23,2042	98,5965	99,7054	98,3136	81,8169	97,0435	96,2732	83,4741	99,1043	84,2656	31,3943
25,6199	98,8809	99,7477	98,7884	83,4995	97,4301	97,1182	83,6742	99,2914	85,1734	35,0892
28,2870	99,1150	99,7920	99,1764	85,1817	97,7956	97,8684	83,8038	99,4268	85,8764	39,2535
31,2318	99,3053	99,8415	99,4794	86,8529	98,1430	98,5198	83,8750	99,5324	86,4078	43,8423
34,4832	99,4567	99,8835	99,7079	88,4989	98,4713	99,0607	83,8974	99,6260	86,8019	48,7769
38,0731	99,5766	99,9119	99,8651	90,1019	98,7770	99,4877	83,8974	99,7141	87,0936	53,9523
42,0367	99,6753	99,9386	99,9536	91,6410	99,0554	99,8104	83,8974	99,7867	87,3162	59,2399
46,4129	99,7412	99,9683	100,0000	93,0946	99,3014	99,9568	83,8974	99,8540	87,5011	64,4999
51,2447	99,7681	99,9949	100,0000	94,4408	99,5122	99,9940	83,8974	99,9171	87,6748	69,5945
56,5795	99,7833	100,0000	100,0000	95,6594	99,6884	100,0000	83,8974	99,9710	87,8570	74,3987
62,4697	99,7985	100,0000	100,0000	96,7336	99,8216	100,0000	83,8974	100,0000	88,0591	78,8127
68,9731	99,8140	100,0000	100,0000	97,6513	99,9232	100,0000	83,8974	100,0000	88,2845	82,7654
76,1535	99,8313	100,0000	100,0000	98,4076	99,9828	100,0000	83,8974	100,0000	88,5281	86,2217
84,0815	99,8492	100,0000	100,0000	99,0010	100,0000	100,0000	83,9431	100,0000	88,7802	89,1777
92,8348	99,8686	100,0000	100,0000	99,4390	100,0000	100,0000	84,2384	100,0000	89,0295	91,6552
102,4993	99,8892	100,0000	100,0000	99,7480	100,0000	100,0000	84,8615	100,0000	89,2672	93,6951
113,1700	99,9100	100,0000	100,0000	99,9159	100,0000	100,0000	85,8457	100,0000	89,4910	95,3476
124,9515	99,9305	100,0000	100,0000	99,9812	100,0000	100,0000	87,1760	100,0000	89,7063	96,6653
137,9596	99,9497	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	88,7969	100,0000	89,9286	97,6966
152,3218	99,9671	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	90,6172	100,0000	90,1796	98,4906
168,1793	99,9816	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	92,5158	100,0000	90,4845	99,0923
185,6876	99,9930	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	94,3624	100,0000	90,8662	99,5097
205,0185	99,9997	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	96,0403	100,0000	91,3409	99,7697
226,3619	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	97,4578	100,0000	91,9160	99,9215
249,9273	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	98,5583	100,0000	92,5872	99,9777
275,9459	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,3399	100,0000	93,3406	99,9985


(Continuação da Tabela B.2)

304,6732	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,8359	100,0000	94,1536	100,0000
336,3912	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,9904	100,0000	94,9978	100,0000
371,4111	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	95,8433	100,0000
410,0768	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	96,6609	100,0000
452,7678	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	97,4249	100,0000
499,9031	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	98,1139	100,0000
551,9454	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	98,7111	100,0000
609,4055	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,1979	100,0000
672,8476	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,5693	100,0000
742,8942	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,8409	100,0000
820,2331	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,9658	100,0000
905,6233	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	99,9934	100,0000
999,9031	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1103,9978	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1218,9292	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1345,8256	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1485,9325	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1640,6253	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
1811,4222	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
2000,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

### Anexo B.3

**Tabela B.3** – Valores de carbono orgânico obtidos por CHNS, valor médio e, respectivos desvios padrão de cada amostra de sedimento.

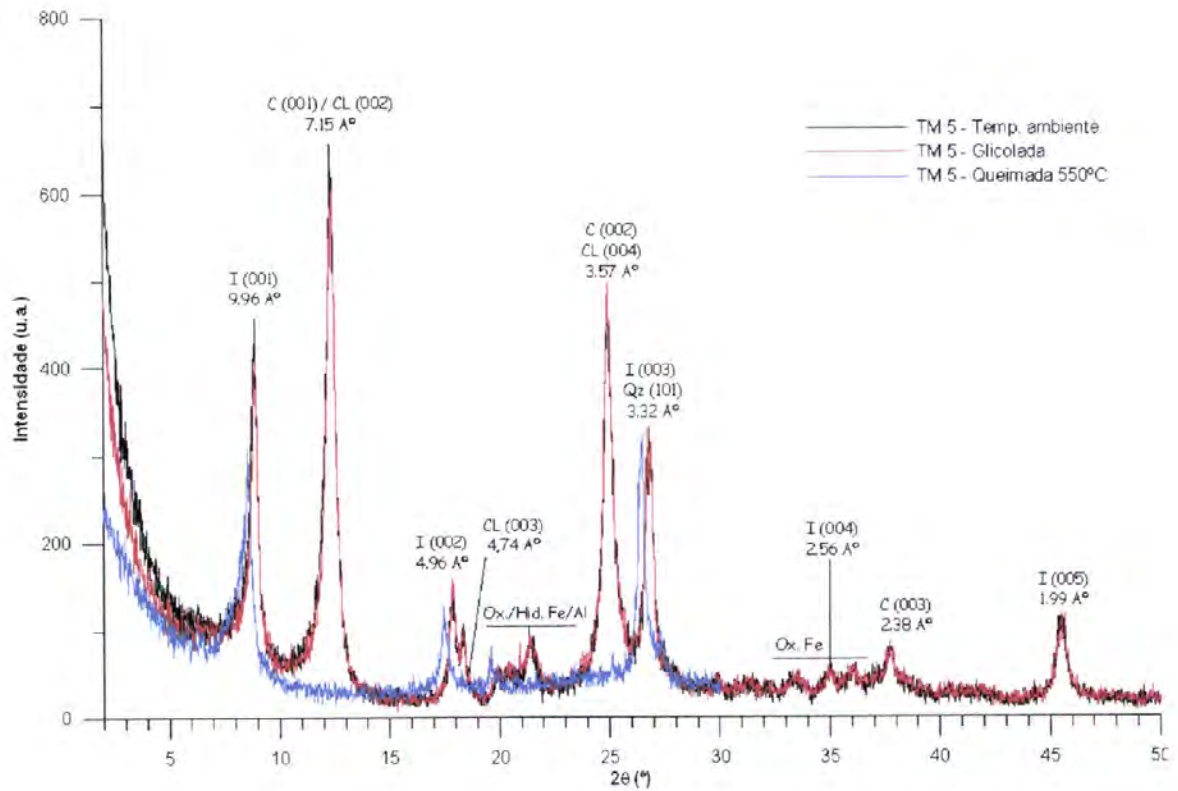
Amostra	Corg (%)			Corg. Médio (%)	Desvio Padrão
	1	2	3		
TM 5	1,391	1,393	1,403	1,396	0,005
TM 7	1,050	1,059	1,051	1,053	0,004
TM 10A	1,450	1,445	1,348	1,414	0,047
TM 17	1,556	1,577	1,576	1,570	0,010
TM 20	1,280	1,292	1,334	1,302	0,023
TUC 4	4,660	4,492	6,374	4,576	0,084
TUC 7	2,375	2,404	2,358	2,379	0,019
TUC 8	2,677	2,690	2,623	2,663	0,029
TUC 15	2,316	2,304	2,342	2,321	0,016
TUC 19	1,325	1,316	1,335	1,325	0,008

 Valor rejeitado

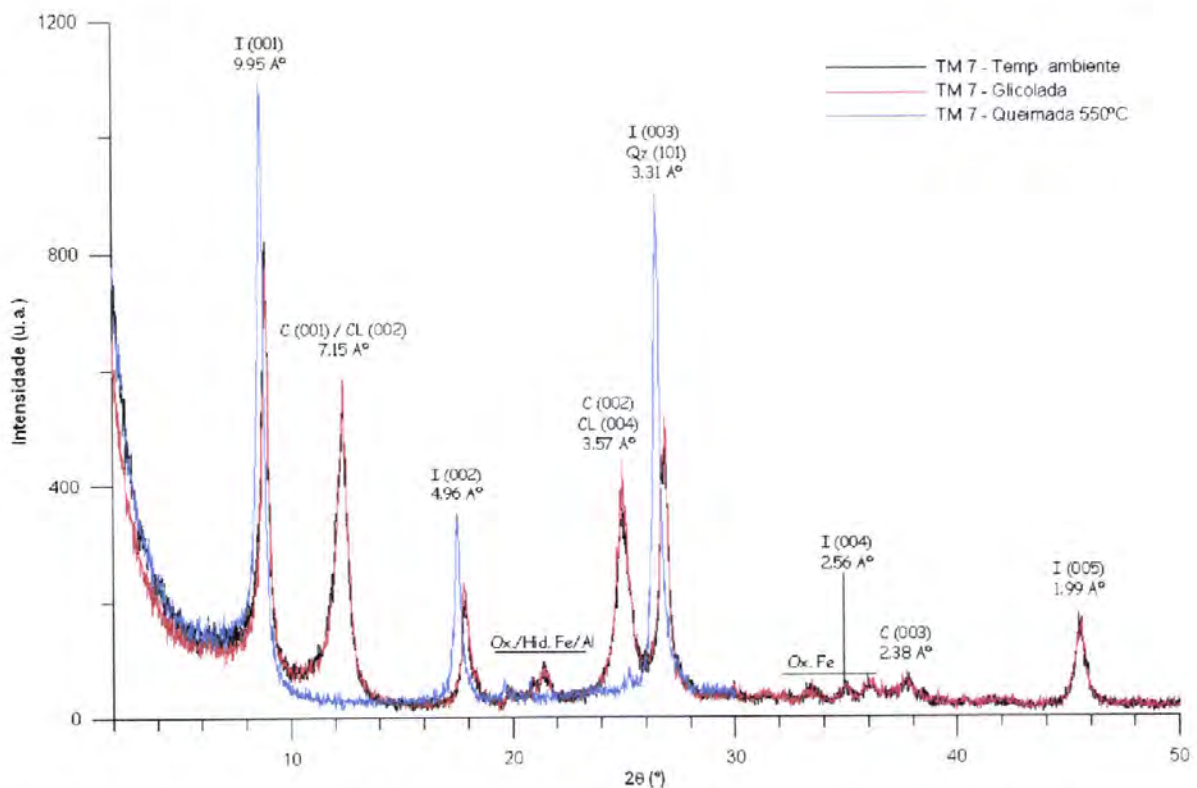


## **Anexo C**

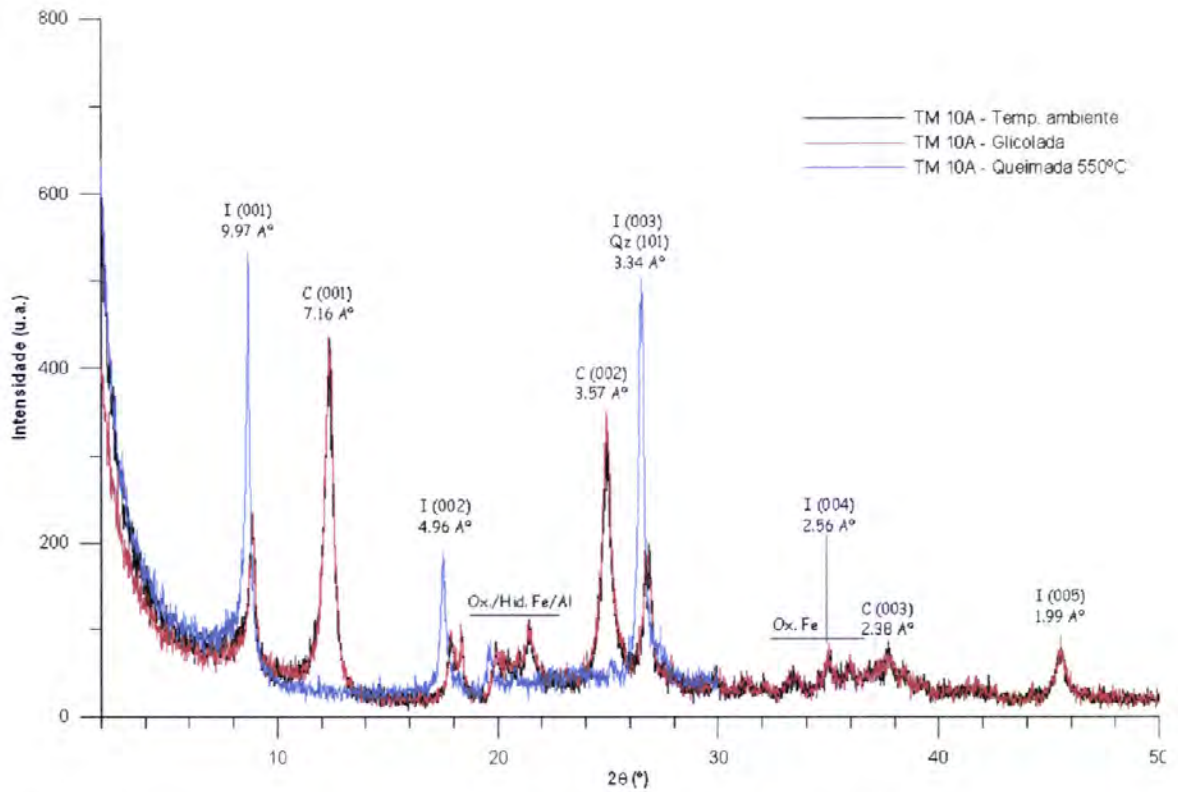
### **Difractogramas**



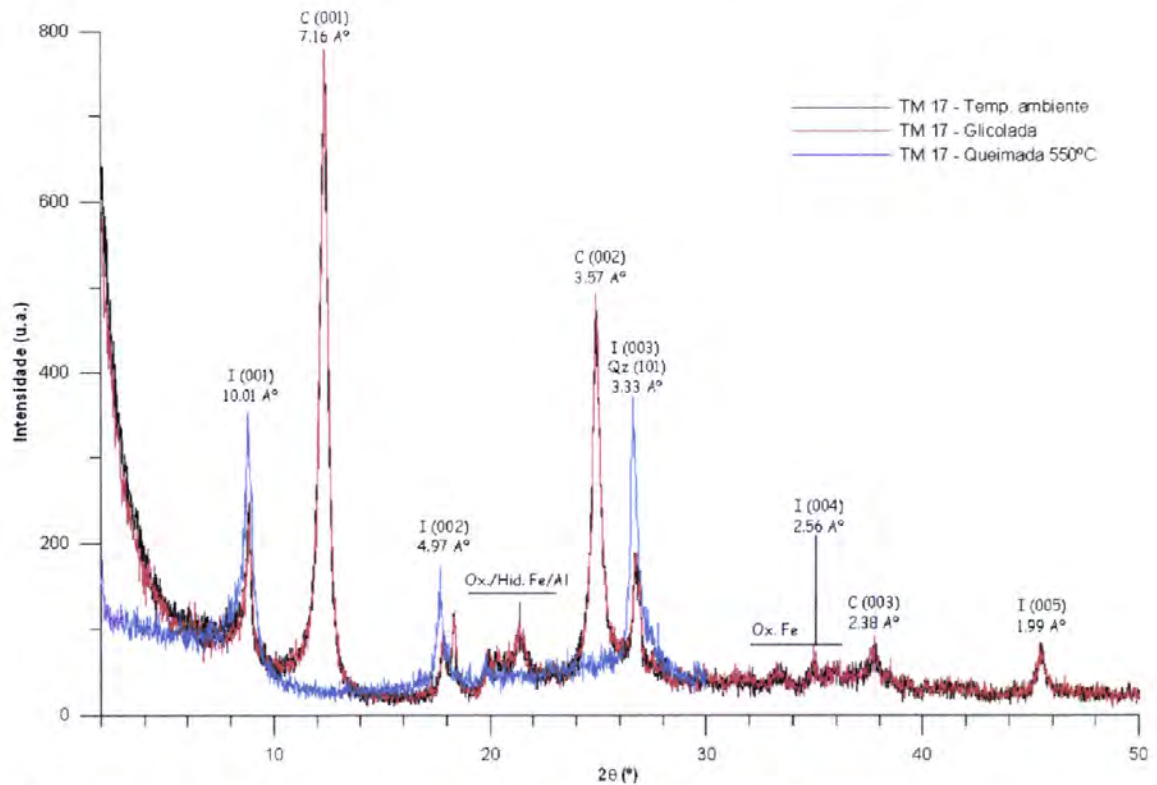
**Fig. C.1** - Diffractogramas da amostra TM 5. I - Illite, CL - Clorite, C - Caulinite, Qz - Quartzo. Espaçamentos basais acima dos picos.



**Fig. C.2** - Diffractogramas da amostra TM 7. I - Illite, CL - Clorite, C - Caulinite, Qz - Quartzo. Espaçamentos basais acima dos picos.

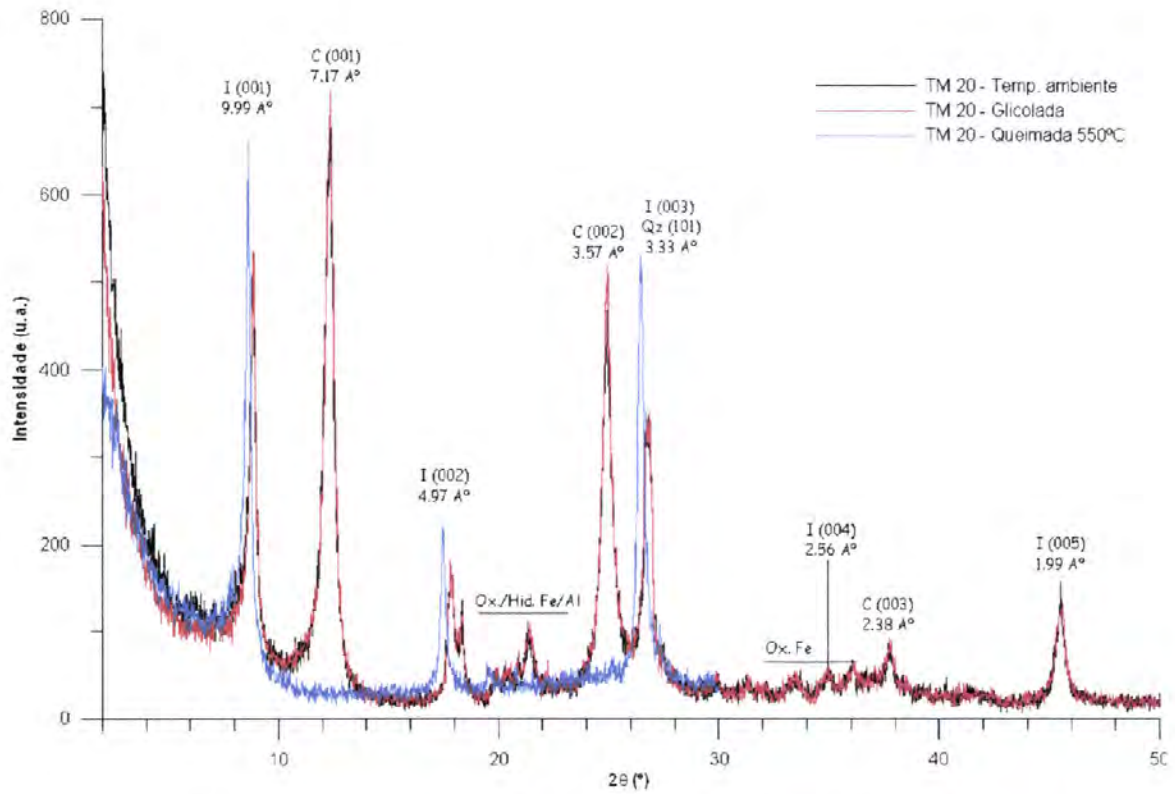


**Fig. C.3** - Difractogramas da amostra TM 10A. I - Ilite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaços basais acima dos picos.

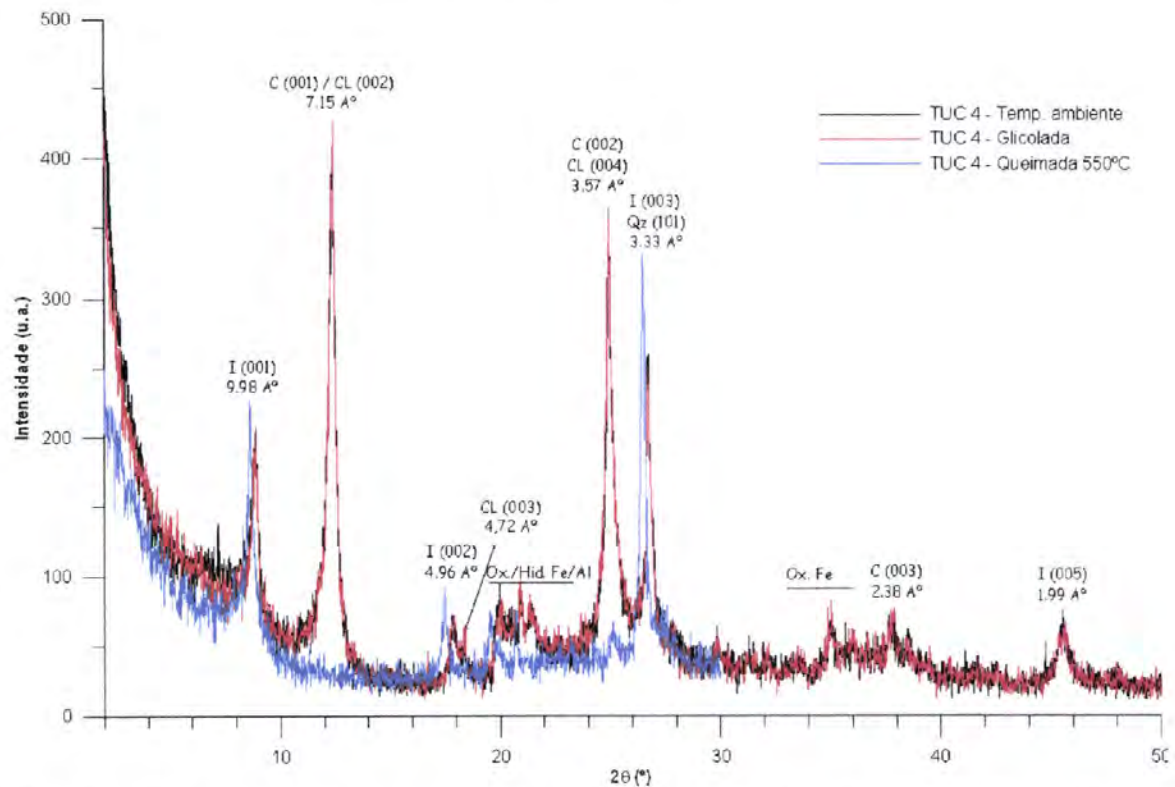


**Fig. C.4** - Difractogramas da amostra TM 17. I - Ilite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaços basais acima dos picos.

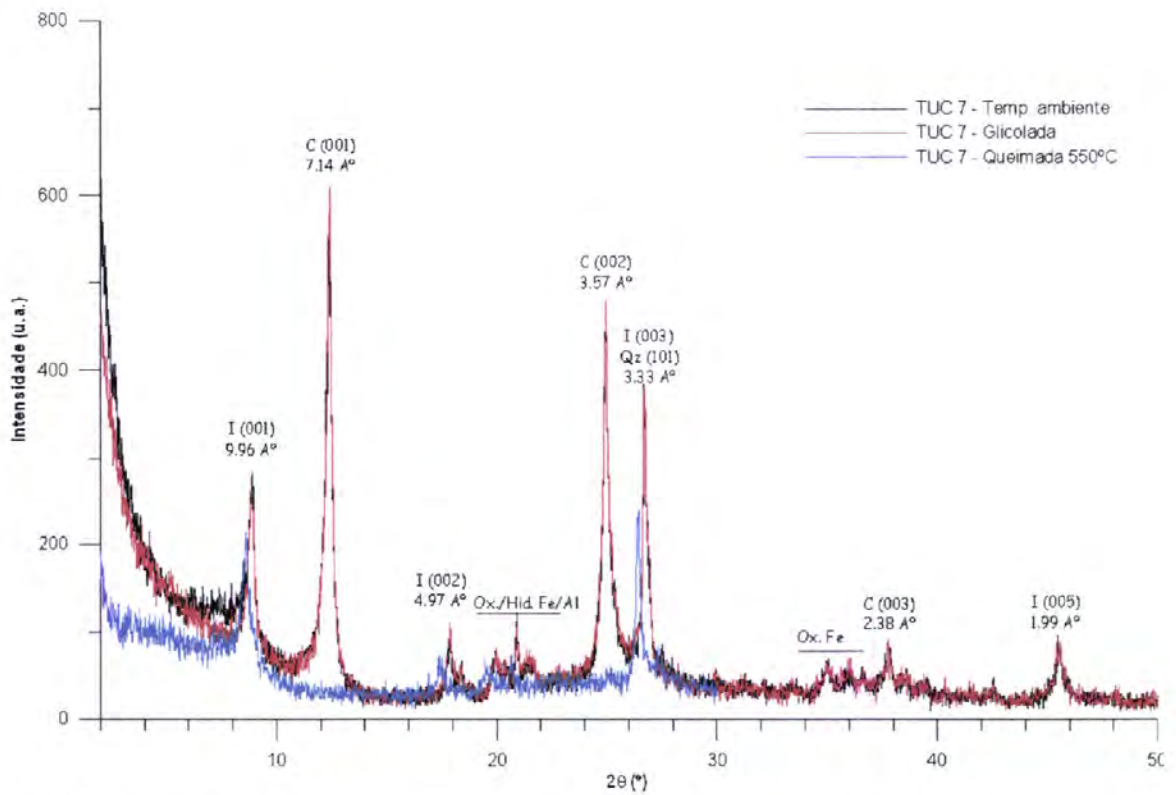




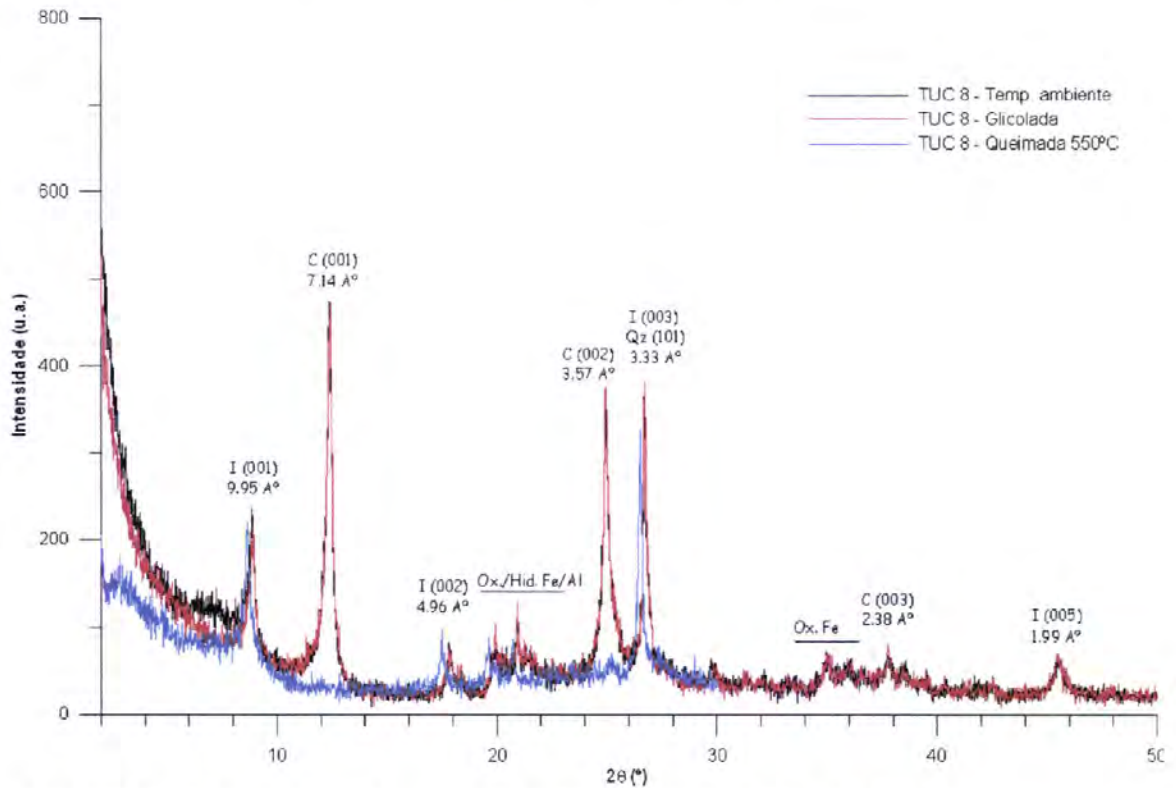
**Fig. C.5** - Difractogramas da amostra TM 20. I - Ilite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaços basais acima dos picos.



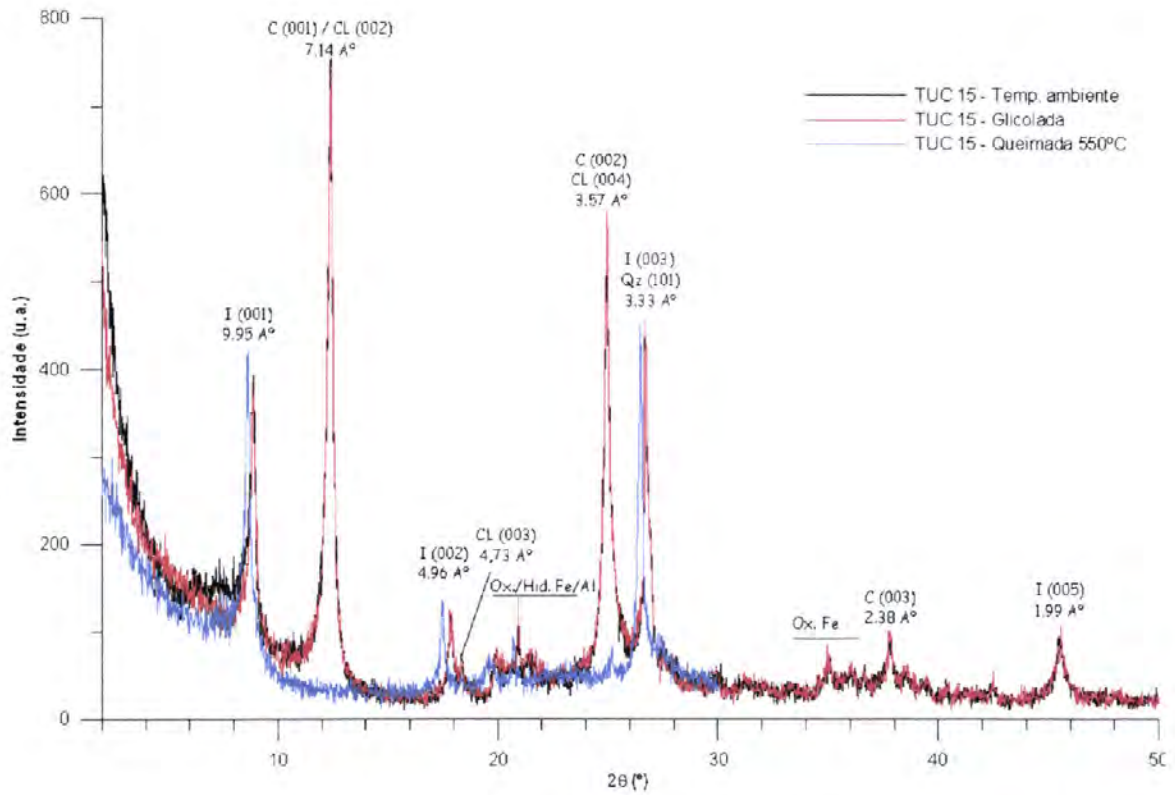
**Fig. C.6** - Difractogramas da amostra TUC 4. I - Ilite, CL – Clorite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaços basais acima dos picos.



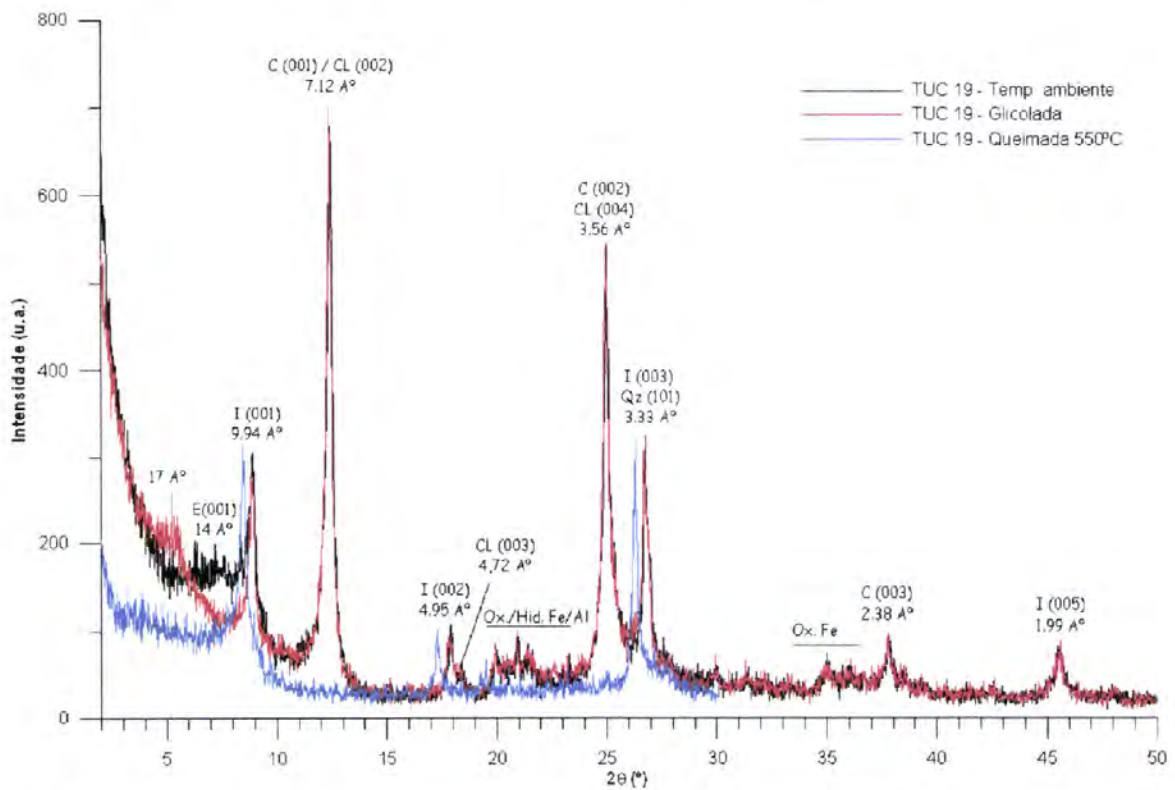
**Fig. C.7** - Difractogramas da amostra TUC 7. I - Ilite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaços basais acima dos picos.



**Fig. C.8** - Difractogramas da amostra TUC 8. I - Ilite, C – Caulinite, Qz – Quartzo. Espaços basais acima dos picos.



**Fig. C.9** - Difractogramas da amostra TUC 15. I - Ilite, CL - Clorite, C - Caulinite, Qz - Quartzo. Espaçamentos basais acima dos picos.



**Fig. C.10** - Difractogramas da amostra TUC 19. E - Esmeectite, I - Ilite, CL - Clorite, C - Caulinite, Qz - Quartzo. Espaçamentos basais acima dos picos.

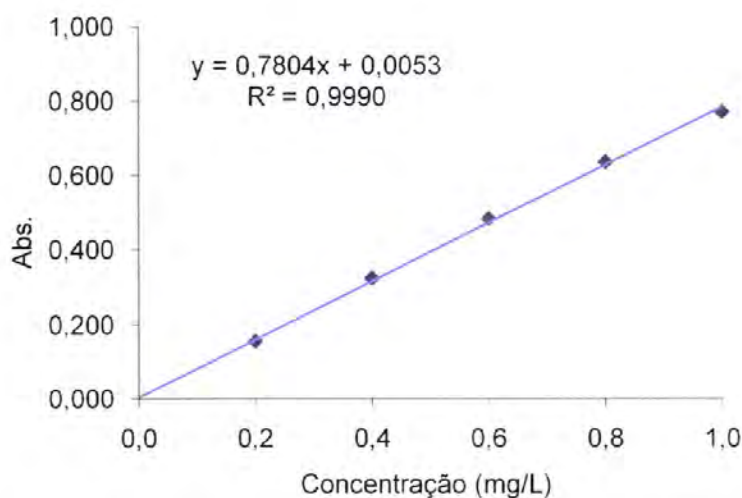


## **Anexo D**

### **Recta de Calibração**

**Tabela D.1** – Valores de concentração dos padrões utilizados na construção da recta de calibração e, respectivos, valores de absorvência.

Padrões	Concentração(mg/L)	Abs.
Branco	0,0	-0,0005
P1	0,2	0,1564
P2	0,4	0,3245
P3	0,6	0,4832
P4	0,8	0,6368
P5	1,0	0,7721



**Fig. D.1** – Recta de Calibração utilizada na determinação das quantidades de fósforo nos diferentes extractos.

**Tabela D.2** - Estatística de mínimos quadráticos da recta de calibração.

	$y_i - (a + bx_i)$	$(y_i - (a + bx_i))^2$	<b>a</b>	0,0053
<b>x1</b>	-0,005767	0,000033254	<b>b</b>	0,7804
<b>x2</b>	-0,004947	0,000024470	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999
<b>x3</b>	0,007073	0,000050032	<b>r</b>	0,9995
<b>x4</b>	0,009693	0,000093961		
<b>x5</b>	0,007147	0,000051075		
<b>x6</b>	-0,013600	0,000184960		
	<b>Somatório</b>	0,000437752		
	<b>N-2</b>	4		
	<b>Sy/x</b>	0,010461257		

$$\text{Limite de detecção (Ld)} = \frac{3,3 s_0}{\text{declive}} = 0,04 \text{ mg/L}$$

$$\text{Limite de Quantificação (Lq)} = \frac{10 s_0}{\text{declive}} = 0,13 \text{ mg/L}$$

## **Anexo E**

### **Resultados da Quantificação de Fósforo**



Anexo E.1 – Tabela de valores de fósforo disponível e testes de *outliers*

Amostra	Conc. P (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TM 5	1,34	1,80	1,48	1,39	1,19	1,58	1,46	0,19
TM 7	2,28	1,93	1,93	1,26	1,05	1,06	1,58	0,48
TM 10A	1,90	1,41	1,70	1,68	1,55	1,33	1,59	0,19
TM 17	1,63	1,65	1,76	1,37	1,51	1,59	1,58	0,12
TM 20	1,84	1,70	1,70	1,44	1,22	1,20	1,52	0,25

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TM 5	-0,636	1,758	0,075	-0,354	-1,426	0,583
TM 7	1,453	0,711	0,711	-0,677	-1,106	-1,093
TM 10A	1,602	-0,961	0,549	0,446	-0,240	-1,396
TM 17	0,376	0,536	1,442	-1,756	-0,637	0,038
TM 20	1,313	0,743	0,743	-0,325	-1,197	-1,277

**Conclusão:** não existem valores de G que excedam, em módulo, o valor crítico; nenhum valor é rejeitado para um nível de significância de 5%.

Amostra	Conc. P (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TUC 4	6,32	6,45	6,58	9,54	6,02	5,85	6,24	0,27
TUC 7	10,94	10,69	10,81	12,58	11,20	9,98	10,72	0,41
TUC 8	14,77	14,57	14,74	18,43	10,07	15,93	15,69	1,45
TUC 15	13,79	14,05	14,14	15,28	12,52	13,10	13,81	0,87
TUC 19	8,37	7,93	8,93	6,61	5,22	6,75	7,30	1,25

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TM 5	0,285	0,769	1,228	12,176	-0,810	-1,471
TM 7	0,527	-0,086	0,204	4,574	1,172	-1,817
TM 10A	-0,635	-0,768	-0,650	1,886	-3,863	0,167
TM 17	-0,025	0,270	0,373	1,697	-1,493	-0,822
TM 20	0,858	0,504	1,307	-0,554	-1,673	-0,443

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.

## Anexo E.2 – Tabela de valores de Ptot e testes de outliers

Amostra	Conc. Ptot (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TM 5	39,53	36,33	37,90	38,27	39,79	36,62	38,07	1,31
TM 7	65,84	62,58	68,79	66,32	67,78	56,22	66,26	2,12
TM 10A	59,14	52,15	52,94	49,69	49,81	53,05	51,53	1,49
TM 17	80,80	56,34	60,92	72,58	69,44	80,69	70,13	9,19
TM 20	54,77	50,93	62,07	55,20	53,94	75,07	55,38	3,66

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TM 5	1,111	-1,331	-0,131	0,148	1,313	-1,110
TM 7	0,297	-0,477	0,998	0,410	0,758	-1,987
TM 10A	2,018	-0,205	0,046	-0,987	-0,952	0,080
TM 17	1,161	-1,500	-1,002	0,266	-0,075	1,149
TM 20	-0,483	-0,959	0,423	-0,429	-0,586	2,035

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.

Amostra	Conc. Ptot (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TUC 4	34,18	35,26	36,60	36,29	41,85	34,87	35,44	0,90
TUC 7	55,53	65,83	52,77	66,13	54,44	53,91	58,10	5,63
TUC 8	82,33	60,00	57,70	57,43	53,83	54,63	56,72	2,23
TUC 15	66,86	59,07	80,85	85,20	71,13	66,05	71,53	8,95
TUC 19	35,24	37,28	34,60	45,56	46,67	35,92	39,21	4,96

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TUC 4	-0,923	-0,493	0,037	-0,086	2,115	-0,650
TUC 7	-0,456	1,372	-0,947	1,426	-0,651	-0,745
TUC 8	2,187	-0,101	-0,337	-0,364	-0,733	-0,651
TUC 15	-0,522	-1,391	1,042	1,527	-0,044	-0,612
TUC 19	-0,801	-0,390	-0,931	1,281	1,503	-0,663

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.



Anexo E.3 – Tabelas de valores de Pinorg e testes de *outliers*

Amostra	Conc. Pinorg (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TM 5	23,64	25,83	26,89	29,36	27,02	31,05	27,30	2,38
TM 7	22,98	25,81	24,81	25,29	23,32	25,22	24,57	1,05
TM 10A	22,23	21,57	24,30	24,10	26,52	22,26	23,50	1,68
TM 17	24,20	21,30	24,06	30,25	30,49	24,37	25,78	3,41
TM 20	28,49	29,84	30,42	33,59	39,65	26,56	29,78	2,32

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TM 5	-1,535	-0,616	-0,170	0,867	-0,118	1,572
TM 7	-1,515	1,181	0,225	0,683	-1,189	0,615
TM 10A	-0,751	-1,148	0,476	0,359	1,796	-0,733
TM 17	-0,462	-1,315	-0,505	1,313	1,382	-0,413
TM 20	-0,692	-0,374	-0,237	0,510	1,938	-1,145

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.

Amostra	Conc. Pinorg (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TUC 4	26,04	21,82	26,69	26,24	24,55	23,50	24,81	1,72
TUC 7	43,69	67,79	49,78	50,49	39,86	34,97	43,76	5,90
TUC 8	60,49	54,71	54,78	64,77	50,17	41,27	54,37	7,48
TUC 15	54,92	55,51	62,03	49,26	51,63	55,50	54,81	3,96
TUC 19	15,26	17,72	17,46	14,70	19,26	22,44	17,81	2,58

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TUC 4	0,716	-1,734	1,092	0,833	-0,150	-0,758
TUC 7	-0,389	1,916	0,193	0,261	-0,756	-1,224
TUC 8	0,819	0,046	0,056	1,392	-0,561	-1,752
TUC 15	0,028	0,177	1,825	-1,401	-0,803	0,174
TUC 19	-0,988	-0,032	-0,136	-1,206	0,564	1,798

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.



## Anexo E.4 – Tabelas de valores da fracção Psol e testes de outliers

Amostra	Conc. Psol (mg/kg)					Conc. Média Psol (mg/kg)	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5		
TM 5	2,11	1,70	0,43	2,73	1,12	1,62	0,79
TM 7	1,46	1,48	0,26	2,76	0,87	1,37	0,83
TM 10A	1,56	0,99	0,11	1,80	2,08	1,31	0,70
TM 17	6,91	-	0,84	2,36	2,14	1,78	0,67
TM 20	7,00	4,48	0,46	1,74	1,20	2,98	2,43

Amostra	Teste Grubb's				
	1	2	3	4	5
TM 5	0,619	0,102	-1,497	1,404	-0,628
TM 7	0,112	0,141	-1,338	1,680	-0,595
TM 10A	0,359	-0,456	-1,715	0,703	1,109
TM 17	1,676	-	-0,967	-0,307	-0,402
TM 20	1,657	0,621	-1,037	-0,509	-0,732

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.

Amostra	Conc. Psol (mg/kg)					Conc. Média Psol (mg/kg)	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5		
TUC 4	0,54	1,21	1,86	4,45	5,16	2,64	1,83
TUC 7	0,15	0,51	0,68	0,36	0,36	0,41	0,18
TUC 8	0,06	1,76	0,40	0,28	0,36	0,27	0,13
TUC 15	1,71	3,30	1,39	1,49	1,13	1,43	0,21
TUC 19	1,22	-	1,90	2,14	1,98	2,01	0,10

Amostra	Teste Grubb's				
	1	2	3	4	5
TUC 4	-1,150	-0,786	-0,430	0,988	1,378
TUC 7	-1,505	0,579	1,496	-0,285	-0,285
TUC 8	-0,844	1,962	-0,287	-0,485	-0,346
TUC 15	-0,125	1,942	-0,536	-0,409	-0,871
TUC 19	-1,678	-	0,254	0,941	0,483

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.

## Anexo E.5 – Tabelas de valores da fracção P-Al e testes de outliers

Amostra	Conc. P-Al (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TM 5	1,80	1,31	1,20	2,91	1,73	2,16	1,85	0,57
TM 7	0,27	0,75	1,96	4,45	1,89	2,64	1,99	1,35
TM 10A	1,23	2,57	1,26	1,97	5,00	2,48	1,90	0,57
TM 17	2,55	3,84	0,63	4,24	4,43	8,71	3,14	1,42
TM 20	2,84	4,89	3,39	9,45	11,77	7,49	6,64	3,24

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TM 5	-0,095	-0,948	-1,145	1,855	-0,213	0,545
TM 7	-1,271	-0,923	-0,024	1,816	-0,076	0,477
TM 10A	-0,941	0,119	-0,909	-0,354	2,036	0,049
TM 17	-0,620	-0,092	-1,406	0,070	0,150	1,898
TM 20	-1,172	-0,540	-1,002	0,867	1,584	0,263

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.

Amostra	Conc. P-Al (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TUC 4	7,57	9,46	7,29	10,31	12,36	4,90	8,65	2,39
TUC 7	8,19	9,09	7,60	6,33	11,78	8,76	7,99	0,97
TUC 8	6,30	7,87	4,64	5,44	14,21	13,28	8,62	3,76
TUC 15	11,00	10,01	9,42	10,74	19,71	24,58	14,24	5,78
TUC 19	7,27	10,27	8,40	7,04	10,29	12,72	9,33	1,99

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TUC 4	-0,453	0,340	-0,568	0,696	1,553	-1,568
TUC 7	-0,262	0,278	-0,615	-1,376	1,891	0,084
TUC 8	-0,619	-0,201	-1,058	-0,846	1,485	1,239
TUC 15	-0,561	-0,732	-0,834	-0,606	0,944	1,788
TUC 19	-1,040	0,475	-0,469	-1,153	0,481	1,706

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.



### Anexo E.6 – Tabelas de valores da fracção P-Fe e testes de outliers

Amostra	Conc. P-Fe (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TM 5	123,29	122,21	125,26	93,19	83,58	94,32	106,98	16,98
TM 7	83,00	79,93	83,12	63,65	62,78	64,80	72,88	9,21
TM 10A	126,53	131,82	130,48	102,53	91,83	98,77	113,66	16,33
TM 17	135,46	136,20	135,78	112,56	108,38	109,91	123,05	12,82
TM 20	118,15	116,97	115,62	90,06	86,62	89,16	102,76	14,21

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TM 5	0,961	0,897	1,077	-0,812	-1,378	-0,745
TM 7	1,098	0,765	1,111	-1,002	-1,096	-0,877
TM 10A	0,788	1,112	1,030	-0,681	-1,337	-0,912
TM 17	0,968	1,025	0,993	-0,818	-1,144	-1,024
TM 20	1,083	1,000	0,905	-0,894	-1,136	-0,958

**Conclusão:** não existem valores de G que excedam, em módulo, o valor crítico; nenhum valor é rejeitado para um nível de significância de 5%.

Amostra	Conc. P-Fe (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TUC 4	130,94	132,24	130,39	125,31	116,60	108,86	124,06	8,59
TUC 7	209,99	216,04	216,04	186,97	204,68	221,26	213,60	5,71
TUC 8	263,46	262,62	262,88	224,13	230,14	220,32	243,93	19,28
TUC 15	225,17	218,30	219,16	168,68	166,79	190,61	198,12	24,11
TUC 19	99,12	99,56	95,39	78,71	76,29	80,32	88,23	9,95

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TUC 4	0,801	0,953	0,738	0,146	-0,868	-1,770
TUC 7	0,074	0,613	0,613	-1,980	-0,400	1,079
TUC 8	1,013	0,970	0,983	-1,027	-0,715	-1,225
TUC 15	1,122	0,837	0,873	-1,221	-1,300	-0,312
TUC 19	1,095	1,139	0,719	-0,957	-1,200	-0,795

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.



### Anexo E.7 – Tabelas de valores da fracção Pred

Amostra	Conc. Pred (mg/kg)			Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	1	2	3		
<b>TM 5</b>	30,01	31,55	30,03	30,53	0,72
<b>TM 7</b>	30,45	33,02	32,92	32,13	1,19
<b>TM 10A</b>	27,77	25,62	26,78	26,72	0,88
<b>TM 17</b>	20,78	17,94	20,13	19,61	1,22
<b>TM 20</b>	9,53	13,03	16,23	12,93	2,74

Amostra	Conc. Pred (mg/kg)			Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	1	2	3		
<b>TUC 4</b>	18,87	17,59	16,03	17,50	1,16
<b>TUC 7</b>	15,03	13,59	12,44	13,69	1,06
<b>TUC 8</b>	13,34	15,86	14,78	14,66	1,03
<b>TUC 15</b>	15,11	13,63	10,56	13,10	1,89
<b>TUC 19</b>	28,88	28,76	31,13	29,59	1,09

## Anexo E.8 – Tabelas de valores da fracção P-Ca e testes de outliers

Amostra	Conc. P-Ca (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TM 5	110,49	107,84	107,51	107,18	106,00	106,44	106,99	0,68
TM 7	98,48	96,52	93,18	70,07	62,83	61,80	80,48	15,87
TM 10A	123,02	122,90	119,54	119,07	121,43	112,55	121,19	1,65
TM 17	110,43	106,02	106,16	108,48	98,74	101,87	105,28	3,93
TM 20	88,69	89,95	87,49	89,16	79,70	81,34	86,06	4,01

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TM 5	2,018	0,184	-0,043	-0,276	-1,094	-0,788
TM 7	1,134	1,010	0,800	-0,656	-1,112	-1,177
TM 10A	0,920	0,885	-0,060	-0,192	0,472	-2,026
TM 17	1,311	0,188	0,224	0,813	-1,667	-0,869
TM 20	0,658	0,972	0,357	0,774	-1,585	-1,176

**Conclusão:** valores de G a verde excedem, em módulo, o valor crítico pelo que são rejeitados para um nível de significância de 5%.

Amostra	Conc. P-Ca (mg/kg)						Conc. Média (mg/kg)	Desvio Padrão
	Extracção 1			Extracção 2				
	1	2	3	1	2	3		
TUC 4	22,34	25,71	26,13	34,36	33,49	31,71	28,96	4,47
TUC 7	94,07	97,94	98,73	101,18	101,04	103,35	99,39	2,96
TUC 8	114,18	114,83	113,20	104,90	107,84	110,26	110,87	3,59
TUC 15	72,80	72,75	76,81	67,70	68,36	67,06	70,91	3,50
TUC 19	27,56	30,03	27,15	19,42	22,88	20,74	24,63	3,86

Amostra	Teste Grubb's					
	Extracção 1			Extracção 2		
	1	2	3	1	2	3
TUC 4	-1,482	-0,727	-0,633	1,210	1,016	0,616
TUC 7	-1,797	-0,488	-0,223	0,608	0,559	1,342
TUC 8	0,923	1,104	0,649	-1,664	-0,843	-0,170
TUC 15	0,540	0,525	1,686	-0,919	-0,729	-1,102
TUC 19	0,760	1,399	0,652	-1,349	-0,453	-1,008

**Conclusão:** não existem valores de G que excedam, em módulo, o valor crítico; nenhum valor é rejeitado para um nível de significância de 5%.