



Ministério da Saúde

**FIOCRUZ**  
**Fundação Oswaldo Cruz**



Kaylanne Montenegro da Silva

**Estudo da geoquímica do Fósforo em sedimentos da Laguna de Araruama – RJ, para  
avaliação do processo de eutrofização**

Rio de Janeiro

2019

Kaylanne Montenegro da Silva

**Estudo da geoquímica do Fósforo em sedimentos da Laguna de Araruama – RJ, para  
avaliação do processo de eutrofização**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental, da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, para obtenção do título de Mestre em Ciências, subárea de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental

Orientador: Paulo Rubens Barrocas  
Coorientador: Júlio César Wasserman

Rio de Janeiro

2019

S586e Silva, Kaylanne Montenegro da.  
Estudo da geoquímica do Fósforo em sedimentos da Laguna de Araruama – RJ, para avaliação do processo de eutrofização / Kaylanne Montenegro da Silva. -- 2019.  
104 f. : il. color. ; graf. ; mapas ; tab.

Orientador: Paulo Rubens Barrocas.

Coorientador: Júlio César Wasserman.

Dissertação (mestrado) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2019.

1. Fósforo. 2. Fracionamento Químico. 3. Eutrofização.  
4. Sedimentos. 5. Impacto Ambiental. 6. Saúde Pública. I. Título.

CDD – 23.ed. – 363.7284098153

Kaylanne Montenegro da Silva

**Estudo da geoquímica do Fósforo em sedimentos da Laguna de Araruama – RJ, para  
avaliação do processo de eutrofização**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental, da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, para obtenção do título de Mestre em Ciências, subárea de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental

Aprovada em: 22 de fevereiro de 2018.

Banca Examinadora

---

Dr., Paulo Rubens Guimarães Barrocas, ENSP - FIOCRUZ

---

Dr., Julio César de Faria Alvim Wasserman, UFF

---

Dra., Elisamara Sabadini Santos, UFF

---

Dr., Josino Costa Moreira, ENSP - FIOCRUZ

Rio de Janeiro

2019

*Aos meus pais Kátia e Sidney pelo amor,  
dedicação e apoio que sempre me deram.  
Amo vocês.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida e pela bênção de cada dia;

A minha mãe Katia Montenegro e ao meu pai Sidney dos Santos, por todo apoio, incentivo e amor incondicional;

Ao meu amor Felipe Amorim por todo carinho, apoio, compreensão e que sempre me motivou a seguir meus sonhos;

A minha avó Creuza Medeiros que sempre esteve ao meu lado, cuidando de mim e me dando suporte;

Ao meu irmão Thiago Montenegro e cunhada Kelly Salles que sempre me apoiaram em tudo;

Aos professores Paulo Barrocas e Júlio César Wasserman pelos ensinamentos, orientação e paciência;

Aos integrantes do grupo de pesquisa REMADS: Gabriela Cugler, Renata Barbosa, Maig Montel, Ângelo Carvalho por toda ajuda, companherismo e amizade;

A minha amiga e companheira de projeto, Teresa Guimarães, que foi essencial em todo esse processo, obrigada por toda ajuda, paciência e motivação;

As amigas que o mestrado me concedeu Thayana Calixto, Patrícia Brito, Juliana Amazonas, Tayane Crispim, Cristiane Sanfins e Mônica Teles por toda ajuda com as disciplinas, amizade e incentivo;

As amigas Yvilla Diniz e Thatiane Ximenes pela amizade, apoio e por me concederem um lugar para ficar durante os experimentos;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos

## RESUMO

A Lagoa de Araruama, uma laguna hipersalina que possui um canal com o mar: o Canal de Itajuru, tem apresentado sérios efeitos na estrutura do ecossistema, causados pela intensificação do processo de eutrofização, que consiste no enriquecimento excessivo de nutrientes causado pelo lançamento de esgotos domésticos não tratados, alterando as comunidades biológicas da laguna, afetando fortemente o turismo e a atividade pesqueira, prejudicando a economia local, e ainda podendo afetar a saúde pública. O elemento fósforo é um nutriente necessário à formação da matéria orgânica por integrar estruturas essenciais do sistema biológico, e assim seu excesso nos corpos hídricos é indicador da ocorrência da eutrofização. O fracionamento químico do fósforo em sedimentos fornece importantes informações sobre o comportamento geoquímico e a biodisponibilidade desse nutriente. O objetivo principal deste trabalho é estudar as diferentes frações geoquímicas do fósforo em 16 amostras de sedimentos e água intersticial da Lagoa de Araruama, a fim de avaliar o potencial de remobilização de fósforo dos sedimentos para a coluna d'água, que pode resultar na eutrofização da laguna. A extração das frações de fósforo foi realizada pelo método SEDEX. Os resultados das frações geoquímicas do fósforo apresentaram o seguinte gradiente decrescente de concentração: Fósforo ligado a apatita autigênica e biogênica ( $41,39 - 224,88 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Fósforo fracamente adsorvido ( $13,25 - 190,48 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Fósforo ligado a ferro ( $11,83 - 56,49 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Fósforo orgânico ( $1,55 - 26,08 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Fósforo ligado a apatita detrítica (<LD). O somatório das frações variou de  $69,96 \mu\text{g g}^{-1}$  na porção central da laguna, a  $477,78 \mu\text{g g}^{-1}$  na estação próxima ao canal. A fração de fósforo ligado à apatita autigênica foi a fração que apresentou as maiores concentrações na laguna, e parece ser o mecanismo mais importante de fixação do fósforo nos sedimentos. Através dos parâmetros físico-químicos dos sedimentos, podemos observar que em determinados pontos, a laguna possui características favoráveis à liberação de fósforo para a coluna d'água como pH básico, altas temperaturas, sedimentos altamente redutores e baixa de salinidade. Conclui-se que as concentrações de fósforo foram significativas nos sedimentos, e é muito evidente que os sedimentos contribuam significativamente para os processos tróficos na coluna d'água da laguna de Araruama.

Palavras-chave: Extração Sequencial, Frações do Fósforo, Interface água-sedimento, Impacto Ambiental e Saúde Pública.

## ABSTRACT

The Araruama Lagoon, a hypersaline lagoon that has a channel with the sea: the Itajuru Channel, has had serious effects on the structure of the ecosystem, caused by the intensification of the eutrophication process, which consists of the excessive enrichment of nutrients caused by the discharge of sewage untouched households, altering the biological communities of the lagoon, strongly affecting tourism and fishing activity, damaging the local economy, and still affecting public health. The phosphorus element is a necessary nutrient to the formation of organic matter by integrating essential structures of the biological system, and thus its excess in the water bodies is an indicator of the occurrence of eutrophication. The chemical fractionation of phosphorus in sediments provides important information on the geochemical behavior and bioavailability of this nutrient. The main objective of this work is to study the different geochemical fractions of phosphorus in 16 sediment and interstitial water samples from the Araruama Lagoon, in order to evaluate the phosphate remobilization potential of the sediments to the water column, which may result in eutrophication of the lagoon. The extraction of the phosphorus fractions was performed by the SEDEX method. The results of the geochemical fractions of phosphorus presented the following gradient of concentration: Phosphorus bound to autigenic and biogenic apatite ( $41,39 - 224,88 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Slightly adsorbed phosphorus ( $13,25 - 190,48 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Iron phosphorus ( $11,83 - 56,49 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Organic phosphorus ( $1,55 - 26,08 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > Phosphorus bound to detrital apatite (<LD). The sum of the fractions varied from  $69,96 \mu\text{g g}^{-1}$  in the central portion of the lagoon, to  $477,78 \mu\text{g g}^{-1}$  at the station near the canal. The fraction of phosphorus bound to autigenic apatite was the fraction that presented the highest concentrations in the lagoon, and seems to be the most important mechanism of fixation of phosphorus in the sediments. Through the physical-chemical parameters of the sediments, we can observe that in certain points, the lagoon has characteristics favorable to the release of phosphorus to the water column as basic pH, high temperatures, highly reducing sediments and low salinity. It is concluded that the phosphorus concentrations were significant in the sediments, and it is very evident that the sediments contribute significantly to the trophic processes in the water column of the Araruama lagoon.

Keywords: Sequential Extraction, Fractions of Phosphorus, Water-sediment Interface, Environmental Impact and Public Health.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b>	O ciclo biogeoquímico do fósforo. Adaptado de LUSK, 2015.....	30
<b>Quadro 1.</b>	As frações do fósforo e suas características geoquímicas.....	37
<b>Figura 2.</b>	Crescimento populacional dos municípios do entorno da Laguna de Araruama. Realizado por Wasserman (2017), utilizando dados do IBGE.....	41
<b>Figura 3.</b>	Localização da Lagoa de Araruama e os municípios do entorno.....	43
<b>Figura 4.</b>	Foto de satélite da Lagoa de Araruama. Fonte: Google Earth, 2015.....	43
<b>Figura 5.</b>	Foto de satélite do Canal de Itajuru. Fonte: Google Earth, 2015.....	44
<b>Figura 6.</b>	Localização das estações de coleta de sedimentos superficiais na Laguna de Araruama.....	49
<b>Figura 7.</b>	Busca fundo, do tipo <i>Van-Veen</i> utilizado para a coleta das amostras.....	50
<b>Figura 8.</b>	Ilustração da medida, em campo da temperatura, pH e Eh dos sedimentos.....	50
<b>Figura 9.</b>	Esquema de método de extração sequencial SEDEX em sedimentos. Fonte: Ruttenberg (1992).....	52
<b>Figura 10.</b>	Representação da distribuição da profundidade das estações de coleta na Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	55
<b>Figura 11.</b>	Representação dos valores do pH nos sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	56
<b>Figura 12.</b>	Representação dos valores do Eh nos sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	57
<b>Figura 13.</b>	Representação da variação de temperatura dos sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	58
<b>Figura 14.</b>	Distribuição da salinidade da água intersticial da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	59
<b>Figura 15.</b>	Distribuição da porosidade dos sedimentos da Laguna de Araruama em	

	Agosto de 2014.....	60
<b>Figura 16.</b>	Representação da granulometria do tipo areia nos sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	61
<b>Figura 17.</b>	Representação da granulometria do tipo silte e argila nos sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	61
<b>Figura 18.</b>	Representação da distribuição da matéria orgânica nos sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	63
<b>Figura 19.</b>	Representação da distribuição de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) nos sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	64
<b>Figura 20.</b>	Representação da distribuição de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) na água intersticial da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	65
<b>Figura 21.</b>	Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo fracamente adsorvido em sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	67
<b>Figura 22.</b>	Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo ligado a ferro em sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	68
<b>Figura 23.</b>	Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo ligado a apatita autigênica e biogênica em sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	70
<b>Figura 24.</b>	Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo orgânico em sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	73
<b>Figura 25.</b>	Representação da distribuição do somatório das frações geoquímicas do fósforo em sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.....	75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Dados da extração sequencial de fósforo das estações de coleta da Laguna de Araruama e o material de referência NIST 1646a. Dados em $\mu\text{g g}^{-1}$ .....	95
<b>Tabela 2.</b>	Granulometria dos sedimentos da Laguna de Araruama, em %.....	96
<b>Tabela 3.</b>	Matriz de correlação de Spearman entre as variáveis profundidade, Eh, pH, temperatura, umidade, densidade do sedimento, porosidade, areia, silte/argila, matéria orgânica (MO), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), fósforo fracamente adsorvido (P-fa), fósforo ligado a ferro (P-fe), fósforo ligado a apatita autigênica e biogênica (P-aut) e fósforo total (P-t) para a Laguna de Araruama, a nível de significância $P < 0,05$ .....	96
<b>Tabela 4.</b>	Matriz de correlação de Spearman entre as variáveis profundidade, Eh, pH, temperatura, umidade, densidade do sedimento, porosidade, areia, silte/argila, matéria orgânica (MO), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), fósforo fracamente adsorvido (P-fa), fósforo ligado a ferro (P-fe), fósforo ligado a apatita autigênica e biogênica (P-aut) e fósforo total (P-t) para a Laguna de Araruama, a nível de significância $P < 0,1$ .....	97

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ENSP	Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
REMADS	Rede UFF de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto

## LISTA DE SÍMBOLOS

P-fa	Fósforo fracamente adsorvido
P-fe	Fósforo ligado aos oxihidróxidos de ferro
P-aut	Fósforo ligado à apatita biogênica, apatita autigênica e ao carbonato de cálcio
P-det	Fósforo ligado à apatita detrítica
P-org	Fósforo orgânico
P-t	Somatório das frações de fósforo

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
2.1	OBJETIVO GERAL .....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
3	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
3.1	ECOSSISTEMAS LAGUNARES .....	21
3.1.1	<b>Características</b> .....	21
3.1.2	<b>Serviços Ambientais em Sistemas Costeiros</b> .....	23
3.1.3	<b>Impactos Antrópicos</b> .....	24
3.2	FÓSFORO .....	27
3.2.1	<b>Ciclo Biogeoquímico do Fósforo</b> .....	30
3.2.2	<b>Frações Geoquímicas do Fósforo em Sedimentos</b> .....	36
4	<b>ÁREA DE ESTUDO</b> .....	40
4.1	HISTÓRICO DE OCUPAÇÃO .....	40
4.2	CARACTERÍSTICAS DA LAGUNA DE ARARUAMA .....	42
4.3	POPULAÇÃO E COBERTURA DE SANEAMENTO .....	45
4.4	IMPACTOS E MEDIDAS DE MITIGAÇÃO .....	46
5	<b>METODOLOGIA</b> .....	49
5.1	POSICIONAMENTO DAS AMOSTRAS .....	49
5.2	COLETA DE AMOSTRAS .....	49
5.3	LAVAGEM E DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAL .....	51
5.4	DETERMINAÇÃO DE FOSFATO ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) .....	51
5.5	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE FÓSFORO .....	51
5.6	VARIÁVEIS ACESSÓRIAS .....	53
5.6.1	<b>Granulometria</b> .....	53
5.6.2	<b>Porosidade</b> .....	53
5.6.3	<b>Determinação de Carbono Orgânico Total</b> .....	53
5.6.4	<b>Determinação de Matéria Orgânica</b> .....	54
5.6.5	<b>Determinação de Carbonato de Cálcio</b> .....	54
5.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	54
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
6.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SEDIMENTOS.....	55

6.1.1	<b>Profundidade</b> .....	55
6.1.2	<b>Potencial Hidrogeniônico (pH)</b> .....	55
6.1.3	<b>Potencial de Oxi-redução (Eh)</b> .....	56
6.1.4	<b>Temperatura</b> .....	58
6.1.5	<b>Salinidade</b> .....	59
6.1.6	<b>Porosidade</b> .....	60
6.2	GRANULOMETRIA.....	60
6.3	MATÉRIA ORGÂNICA.....	62
6.4	CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO <sub>3</sub> ).....	63
6.5	FÓSFORO INORGÂNICO DISSOLVIDO (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) (P-inorg).....	65
6.6	FRACIONAMENTO DE FÓSFORO NOS SEDIMENTOS.....	66
6.6.1	<b>Fósforo Fracamente Adsorvido (P-fa)</b> .....	66
6.6.2	<b>Fósforo ligado a Ferro (P-fe)</b> .....	67
6.6.3	<b>Fósforo ligado à Apatita Autigênica e Apatita Biogênica (P-aut)</b> .....	70
6.6.4	<b>Fósforo ligado à Apatita Detrítica (P-det)</b> .....	72
6.6.5	<b>Fósforo Orgânico (P-org)</b> .....	73
6.6.6	<b>Somatório da frações de fósforo (P-t)</b> .....	75
6.7	POTENCIAL DE REMOBILIZAÇÃO DO FÓSFORO NA LAGUNA DE ARARUAMA E MITIGAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE EUTROFIZAÇÃO.....	78
6.8	LIMITAÇÕES DO ESTUDO.....	81
7	<b>CONCLUSÕES</b> .....	81
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	83
	APÊNDICES.....	95
	<b>ANEXOS</b> .....	98
	ANEXO A. PROCEDIMENTO ANALÍTICO DO MÉTODO SEDEX (RUTTENBERG, 1992).....	98
	ANEXO B. DETALHES EXPERIMENTAIS DA EXTRAÇÃO.....	100

## 1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água e nutrientes é fundamental para o crescimento biológico em um ecossistema. Os nutrientes são essenciais para a manutenção da vida nos ecossistemas, pois são os “blocos” de construção químicos básicos das células vivas. Os elementos químicos necessários para as células biológicas variam de macronutrientes, que são aqueles requeridos em maior quantidade (por exemplo carbono, oxigênio, hidrogênio, ferro, nitrogênio, fósforo e potássio), e micronutrientes, que são aqueles que são requeridos em menor quantidade (por exemplo manganês, cobre, zinco e molibdênio) (GERRITSE, 2000). Apesar de o elemento ferro ser o fator limitante em grande parte dos oceanos para o fitoplâncton, o nitrogênio e o fósforo são nutrientes ambientalmente críticos e limitantes nos ecossistemas aquáticos. A biomassa total aumenta linearmente com a quantidade de nitrogênio ou fósforo disponíveis, na ausência de outro fator limitante (OLIVEIRA, 2010).

O fósforo é um elemento químico de grande importância para os organismos marinhos, pois é essencial para a produção da matéria orgânica devido à sua participação em processos biológicos fundamentais como por exemplo, no metabolismo com o armazenamento de energia, formação da membrana celular, entre outros. Assim é assimilado e incorporado rapidamente na biomassa desses organismos (BREPOHL, 2000; PROTAZIO; TANAKA; CAVALCANTE, 2004). Desta forma, o fósforo é considerado um nutriente biolimitante para a produção primária em ecossistemas aquáticos (BREPOHL, 2000; PROTAZIO et al., 2004).

O fósforo é encontrado no ambiente principalmente na forma de ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Nos ambientes aquáticos, o fósforo incorporado nos ambientes aquáticos pode estar presente sob as seguintes classes: fósforo inorgânico apatítico, que consiste no ortofosfato presente na forma cristalina ou amorfa do mineral apatita ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), fósforo inorgânico não apatítico, que consiste nos íons ortofosfato restantes, ligados a outras partículas que não seja o cálcio e fósforo orgânico, este último inclui todas as formas de fósforo associadas a átomos de carbono (RUTTENBERG, 2014).

A crescente liberação de compostos fosfatados provenientes de atividades antrópicas tem dado a este nutriente características de um composto contaminante, pois o incremento de suas concentrações pode levar a condições de eutrofização do meio devido à sua importância para este processo (KLEIN; AGNE, 2012).

O processo de eutrofização em ambientes marinhos pode ser definido da seguinte maneira:

*"Qualquer substância que intensifica a produtividade de um habitat pode ser considerada fertilizante (...). Os nitratos e fosfatos e outros fertilizantes inorgânicos (...) aumentam a produção biológica. Uma consequência desta fertilização artificial, muitas vezes chamada de eutrofização, é a mudança das condições biológicas e químicas de um corpo d'água." (RICKLEFS, 2010).*

A eutrofização cultural é causada pelo despejo excessivo de efluentes domésticos ricos especialmente em fósforo e nitrogênio nos ecossistemas aquáticos, especialmente o fósforo e o nitrogênio, resultantes da atividade humana, como o lançamento de lixo e esgotos domésticos e industriais não tratados diretamente nos corpos hídricos (KNOPPERS; BIDONE, 1999). Dentre as consequências deste fenômeno complexo, a considerada mais grave é a floração de cianobactérias e macroalgas, exemplificando as alterações a nível de comunidade, resultantes do aumento da produtividade primária e do subsequente aumento de matéria orgânica no ecossistema. A decomposição desta grande quantidade de matéria orgânica ocorre preferencialmente de forma aeróbica, causando assim a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na água, o que pode levar a morte de diversos organismos aquáticos, como os peixes (PEREIRA; VEIGA; DZIEDZIC, 2013).

A eutrofização deixa turvas as águas dos ecossistemas afetados, com odor desagradável, muitas vezes causando a mortandade de organismos de importância comercial. Estes processos afetam fortemente o turismo e a atividade pesqueira, prejudicando a economia local, e ainda podem afetar a saúde pública devido à possível liberação de toxinas altamente prejudiciais à saúde humana por cianobactérias, algas vermelhas, verdes e pardas nos corpos d'água, e o consumo de frutos do mar contaminados que podem gerar intoxicação humana de forte intensidade (MCLANNES; QUIGG, 2010).

Quer seja por fontes naturais ou antropogênicas, o fósforo chega nos corpos d'água e tende a se depositar nos sedimentos, que funcionam como um reservatório importante de fósforo, acumulando aportes históricos que, periodicamente, são remobilizados para a coluna d'água através de diversos processos naturais ou decorrentes de atividades antrópicas, podendo liberar fósforo novamente para a coluna d'água (KNOPPERS; BIDONE, 1999). Assim, os sedimentos são considerados como um compartimento que reflete e integra todos os processos que ocorrem nos ecossistemas aquáticos. Suas composições também podem indicar o estado trófico do sistema, servindo para a avaliação do nível de contaminação devido à sua capacidade de acumular compostos, principalmente nutrientes, ao longo do tempo (SANTSCHI et al., 1990). Portanto, o estudo da

concentração de nutrientes nos sedimentos e do seu potencial de remobilização para a coluna d'água são muito importantes para definirmos o risco de eutrofização de um ecossistema. Com o depósito de altas concentrações de fósforo nos sedimentos, o estudo do ciclo biogeoquímico desse elemento em sistemas estuarinos constitui-se em uma excelente ferramenta para o diagnóstico de sua qualidade ambiental, auxiliando também, os gestores ambientais em suas ações de preservação e manejo (HÅKANSON; EKLUND, 2006).

A área de estudo deste trabalho é a Lagoa de Araruama, localizada na Região dos Lagos no Estado do Rio de Janeiro. Este ecossistema é considerado uma laguna, pois é conectado ao oceano através de um canal permanente, chamado Canal de Itajuru, localizado no município de Cabo Frio (KJERFVE, 1985). A laguna é banhada por cinco pequenos cursos d'água que passam pelos municípios de Araruama, Iguaba Grande e São Pedro da Aldeia. A Lagoa de Araruama é uma laguna hipersalina (PERRIN, 1999), e a renovação de suas águas é pouco expressiva. Estas características tornam este ambiente um acumulador de elementos por natureza (KJERFVE; KNOPPERS, 1999).

A Laguna de Araruama possui uma grande beleza cênica e uma rica biodiversidade. Assim a região possui um grande potencial de exploração econômica, principalmente através do turismo e da pesca. Entretanto, esta região vem sofrendo uma intensa degradação ambiental, devido à ocupação desordenada na região, principalmente nos períodos de alta temporada, que resulta no aumento do lançamento de esgotos nos corpos d'água, causando sua contaminação (KJERFVE; KNOPPERS, 1999; KNOPPERS; BIDONE, 1999). O lançamento de esgotos não tratados na laguna intensifica o processo de eutrofização, que provoca sérios efeitos na estrutura do ecossistema, gerando desequilíbrios e podendo causar florações algais tóxicas (HALLEGRAEFF, 2004). Portanto este processo prejudica tanto a saúde ambiental da laguna, quanto a saúde da comunidade local (WASSERMAN et al., 2000).

A pergunta de pesquisa que este trabalho pretende responder é: “O fósforo que está armazenado nos sedimentos da Laguna de Araruama tem potencial para ser remobilizado para a coluna d'água e incorporado na cadeia trófica, causando eutrofização?” Para responder a esta questão, neste estudo foi realizado o método de extração sequencial do fósforo que determina suas frações orgânicas e inorgânicas de fósforo em amostras de sedimentos submetidas a extratores com diferentes graus de biodisponibilidade (GUNDUZ et al., 2011). Isto permitirá estabelecer a proporção de suas formas químicas presentes nos sedimentos e inferir sobre suas biodisponibilidades na laguna. Desta forma, poderemos

avaliar o seu potencial de remobilização no ecossistema e seus possíveis impactos para a recuperação da qualidade ambiental da Laguna de Araruama, fazendo com que volte a exercer sua função ecológica, turística e social.

A dimensão da degradação ambiental da região e as medidas para sua recuperação ainda estão sendo amplamente estudadas. Há muitos estudos realizados na região, a maioria tem fundo acadêmico, e aborda aspectos específicos da degradação. Atualmente há muitos esforços em associar o conhecimento acadêmico à resolução dos problemas ambientais da laguna, havendo um grande programa de monitoramento na região. O vasto conhecimento já produzido sobre a laguna está sendo efetivamente utilizado em medidas e programas para o seu gerenciamento adequado.

É preciso reconhecer a vulnerabilidade dos sistemas aquáticos naturais frente ao super enriquecimento por nutrientes de origem antrópica e que a integração de dados científicos de alta qualidade é necessária para formular estratégias de remediação e fornecer uma base sólida para gestão dos recursos marinhos (RUTTENBERG, 2014).

Os conhecimentos desenvolvidos neste estudo poderão servir de base ainda para subsidiar o entendimento dos processos biogeoquímicos que também afetam outras lagunas da região ou mesmo, de lagunas de outras regiões do Brasil, e também de outras lagunas no mundo com condições naturais e questões ambientais similares à da laguna de Araruama. Este trabalho ainda auxilia na compreensão dos processos que causam as grandes mortandades de peixes que ocorrem nestes corpos hídricos, que afetam diretamente a segurança alimentar da população e também a saúde ambiental da laguna.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal deste trabalho é estudar o potencial de remobilização de fósforo dos sedimentos para a coluna d'água, o que pode contribuir para o desenvolvimento de subsídios para uma gestão ambiental eficiente deste ecossistema aquático, visando a proteção e promoção da saúde ambiental da laguna e da população da região, bem como, da manutenção de sua qualidade de vida.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar geoquimicamente a água intersticial da Laguna de Araruama, determinando pH, Eh, temperatura, salinidade e concentrações de fósforo inorgânico dissolvido;

- Caracterizar geoquimicamente os sedimentos superficiais da Laguna de Araruama, determinando porosidade, granulometria, teores de matéria orgânica e carbonato de cálcio;
- Avaliar o potencial de remobilização do fósforo sedimentar da Laguna de Araruama, determinando as frações geoquímicas do fósforo utilizando método de extração sequencial;
- Avaliar as possíveis correlações entre o conteúdo dos parâmetros físico-químicos, granulometria, matéria orgânica e carbonato de cálcio das amostras com a geoquímica do fósforo nos sedimentos da Laguna de Araruama.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. ECOSISTEMAS LAGUNARES

##### 3.1.1. Características

Lagunas são importantes sistemas de transição, pois servem de filtro à dispersão oceânica dos materiais de origem continental, devido a sua capacidade de acúmulo e reciclagem de material (KNOPPERS; EKAU; FIGUEIREDO, 1999; TUREKIAN, 1977). Além de fornecerem nutrientes e alimentos para as cadeias tróficas costeiras, as lagunas servem de criadouro natural, berçário e área de proteção para muitas espécies de interesse econômico como peixes, moluscos e crustáceos (SCHAEFFER-NOVELLI, 1989). Assim, estes ecossistemas são de grande importância econômica tanto pela alta produção pesqueira, quanto pelo forte potencial turístico.

Segundo Kjerfve (1986), define-se uma laguna costeira, como um corpo de água geralmente orientado paralelamente à costa, separado do oceano por uma barreira arenosa e conectado a este por um ou mais canais, com profundidades que raramente excedem alguns poucos metros. O autor subdividiu as lagunas costeiras, geralmente rasas e paralelas à linha de costa, de acordo com sua taxa de troca de água com o oceano adjacente. As classes lagunares propostas, considerando os movimentos de difusão e de advecção, foram: “sufocada” (“*choked*”), “restrita” (“*restricted*”) ou vazada (“*leaky*”), respectivamente, das mais isoladas para as de maior intercâmbio com as águas oceânicas. As lagunas do tipo sufocada ocorrem ao longo de linhas de costa com alta energia e possuem um ou mais canais estreitos, com trocas de águas restrita com o oceano. As lagunas restritas possuem múltiplos canais, com trocas bem definidas com o oceano e tendem a apresentar algum transporte de água em direção ao mar. Essas lagunas possuem correntes na superfície que são influenciadas pelos ventos e produzem misturas na coluna d’água. As lagunas vazadas

possuem largos canais, com correntes mais acentuadas normalmente devidas à maré, intensificando, assim, as trocas de água com o oceano (GAVA, 2008). Na costa brasileira podem ser encontradas diversas lagoas, principalmente do tipo “sufocada”, como a Lagoa de Maricá, Lagoa Rodrigo de Freitas e a Lagoa de Araruama (KJERFVE et al., 1996).

As lagoas costeiras ocupam cerca de 13% das áreas costeiras no mundo e sofrem impactos tanto de influências naturais quanto antrópicas, pois são nas regiões litorâneas que se encontram grande parte da população. Uma lagoa pode ou não estar sujeita a mistura de marés e a salinidade pode variar de lagos de água doce costeiros (sistemas positivos) a lagoas hipersalinas (sistemas negativos), dependendo do equilíbrio hidrológico do sistema (PRITCHARD, 1955). Em sistemas lagunares hipersalinos, o tempo de residência das águas é grande, o que pode causar a deterioração da qualidade da água, mesmo quando há uma baixa carga poluidora (KJERFVE, 1985).

As regiões lagunares estuarinas das costas tropicais do Brasil são ecossistemas complexos, bastante dinâmicos, fortemente influenciados por fenômenos naturais de ordem física como a sazonalidade das chuvas, das descargas hídrica e sólida das drenagens regionais, das marés, ventos e correntes, caracterizados pela alta produtividade e riqueza de biota (LOPES, 2000). Neste ambiente ocorre um intenso intercâmbio de organismos, águas, nutrientes, matéria orgânica e sedimentos que envolvem processos de transporte e mistura das massas d’água, movimentos migratórios, variações na diversidade e abundância biótica e trocas ontogênicas nos ciclos biológicos (AZEVEDO et al., 2010).

Nestes sistemas costeiros, características geoquímicas, físicas e biológicas controlam os processos biogeoquímicos e a ciclagem dos elementos, inclusive os contaminantes. Nestes ambientes, há uma pressão osmótica variável, temperaturas elevadas e baixa solubilidade de oxigênio, que não favorecem o desenvolvimento de vida. Somente os organismos que têm mecanismos adaptativos específicos conseguem sobreviver (STILLER; NISSENBAUM, 1999).

Ao longo da costa brasileira, desde o estado do Rio Grande do Sul até o estado do Maranhão, a presença de sistemas lagunares e lagoas costeiras é bastante comum. No trecho do litoral do estado do Rio de Janeiro, as marés são de amplitude relativamente pequena, pouco maior que um metro em alguns casos, o que faz com que a zona de arrebatção de ondas varie numa faixa estreita e favoreça a formação de cordões arenosos que iniciam a formação dos ecossistemas lagunares (TURCQ et al., 1999).

### 3.1.2. Serviços Ambientais em Sistemas Costeiros

Os serviços ambientais ou ecossistêmicos são serviços que os ecossistemas costeiros proporcionam voltados para o beneficiamento da população e estão associados à qualidade de vida e ao bem-estar da sociedade (FERREIRA et al., 2015). A vida da população está altamente relacionada a estes ecossistemas, pois são essenciais, no fornecimento de matérias-primas fundamentais para a sobrevivência. A saúde de todos os seres vivos está diretamente relacionada com a saúde dos sistemas costeiros (SOUZA, 2009).

As áreas marinhas costeiras e os ambientes estuarinos são fundamentais no desenvolvimento socioeconômico da maioria das sociedades, que são ambientes que apresentam diversos usos, dentre os quais destacam-se o turismo, a aquicultura e pesca, a exploração petrolífera e a exploração mineral *offshore*, as grandes estruturas industriais, portuárias e a implantação de parques eólicos (MMA, 2008).

Os seres humanos têm vivido nas zonas costeiras e praticado a pesca por milhares de anos. Atualmente 41% da população mundial vivem numa faixa de 100 km ao longo da costa (ANDRADE; ROMEIRO, 2009). As regiões costeiras e, principalmente, os estuários têm sido os ambientes mais favoráveis à ocupação humana ao longo de sua história, por aliarem disponibilidade de água doce, riqueza e produtividade dos ambientes costeiros à facilidade de transporte e comunicação (TURNER; SUBAK; ADGER, 1996).

Os recursos naturais costeiros economicamente mais importantes no Brasil são aqueles relacionados à extração mineral e obtenção de energia através de petróleo e gás natural, os relacionados à pesca e aquicultura, os recursos paisagísticos, e a biodiversidade dos domínios de mata atlântica (BARRAGÁN MUÑOZ, 2010).

Considerando as questões ligadas aos serviços ambientais, o interesse pelos ecossistemas costeiros e por seus serviços tem aumentado exponencialmente nos últimos anos. É amplamente reconhecida a necessidade de se tomarem medidas no sentido de proteger esses sistemas, dosando a sua preservação com os objetivos de desenvolvimento econômico (ANDRADE; ROMEIRO, 2009).

A capacidade dos ecossistemas costeiros de gerarem serviços essenciais à vida no planeta é afetada por atividades antrópicas, como o crescimento econômico e populacional (ANDRADE; ROMEIRO, 2009). As pressões sócio-econômicas nas zonas costeiras vêm desencadeando, ao longo do tempo, um processo acelerado de urbanização não planejada e intensa degradação dos recursos naturais, os quais são uma ameaça à sustentabilidade econômica e à qualidade ambiental e de vida das populações humanas (SOUZA, 2009).

### 3.1.3. Impactos Antrópicos

Devido as belezas naturais incomparáveis dos ecossistemas costeiros, esses ambientes são alvos, cada vez mais das atividades turísticas. O acelerado crescimento do turismo nos últimos anos e o aperfeiçoamento do homem em relação à natureza fizeram com que o processo de degradação ambiental aumentasse (BARROSO; BERNARDES, 1995). Além disso, grandes empreendimentos tais como indústrias e portos vêm sendo erguidos às margens das lagunas costeiras. Isso veio a dar origem ao desenvolvimento de grandes metrópoles que dependem dessas atividades marítimas. Assim sendo, devido a estas atividades antrópicas, principalmente atividades relacionadas ao turismo, as áreas estuarinas, se tornaram locais de grande concentração populacional (AZEVEDO et al., 2010).

Dada essa expansão comercial e turística, as lagunas são áreas de grande atração populacional devido à maior oferta de empregos. Isso fez com que as regiões estuarinas passassem a sofrer intervenções antrópicas, sem planejamento. Por um lado, essas intervenções podem provocar efeitos positivos, destacando-se as dragagens e construção de guias-correntes para melhor circulação hidrodinâmica, preservação, ampliação de portos e do comércio marítimo e desenvolvimento econômico. Por outro lado, tais intervenções podem provocar efeitos danosos ao ambiente costeiro, destacando-se o lançamento de efluentes, construção de aterros e demais obras que reduzem drasticamente a circulação hidrodinâmica e promovem a contaminação dos lençóis freáticos (ESTEVES, 1998). A qualidade das águas em ambientes costeiros está sujeita a fortes variações, resultantes dos movimentos das correntes, das marés e dos aportes de água doce ou esgotos domésticos. No caso de lagunas costeiras, dado seu reduzido volume e a maior restrição em relação a trocas com a água do mar, estas variações podem ainda ser mais significativas (KNOPPERS, 1994).

É evidente que o desequilíbrio ecológico das lagunas costeiras afeta diretamente as atividades econômicas importantes realizadas nessas regiões. A restrita comunicação das lagunas com o mar, leva estes ambientes a serem muito afetados pela atividade humana do seu entorno e, como consequência, tem-se o assoreamento; aumento da turbidez na água; alterações no pH; concentração de gases como metano e gás sulfídrico, oriundos da decomposição da matéria orgânica; e a deterioração da qualidade das águas com o crescimento exagerado de algas e a mortandades de peixes (AZEVEDO et al., 2010).

O excesso de nutrientes na água, causado pelo lançamento de esgotos *in natura*, causa a rápida multiplicação das micro ou macroalgas, que acabam morrendo e entrando

em decomposição, isto faz aumentar o nível de seres decompositores aeróbicos que consomem a matéria orgânica e conseqüentemente o oxigênio dissolvido disponível. Assim, o fundo desses ecossistemas se torna um ambiente anaeróbico e isso pode gerar mortandades de peixes e outros organismos (CUNHA; WASSERMAN, 2003). Além disso, o excesso de nutrientes na água pelo lançamento de esgotos pode provocar a multiplicação de espécies que são capazes de produzir toxinas que representam riscos à fauna e flora desses ambientes, e podem ainda causar o envenenamento de pessoas que os consomem, gerando sérios riscos à saúde humana das comunidades locais (FLEMING et al., 2006). Esta multiplicação é chamada de “Floração Algal Nociva” (FAN) (HALLEGRAEFF, 2004).

A eutrofização gera desequilíbrios ecológicos, com a redução do número e diversidade de espécies marinhas. Torna o meio impróprio para o lazer, o qual se converte num local de disseminação de doenças, um grande problema de saúde pública, e reduz a atividade piscícola, prejudicando a população que vive dessa atividade. Diante dessa problemática faz-se necessário uma reflexão crítica das ações do homem sobre os ecossistemas aquáticos, visando a encontrar soluções para a minimização desse problema (GUERRA, 2008).

Uma pesquisa do Sistema Nacional de Informação em Saneamento indicou que cerca de 80% da população do estado do Rio de Janeiro é atendida com coleta de esgotos. Mas desses, apenas 2,5% são tratados em estações convencionais e lagoas de estabilização. Sendo assim, os esgotos sanitários da população poluem grande parte dos corpos receptores costeiros do estado (SEMADS, 2001).

Há dois tipos de processos de eutrofização, a eutrofização natural e a eutrofização artificial, também chamada de eutrofização cultural. A eutrofização natural é caracterizada pelo enriquecimento de nutrientes que estimulam a produtividade primária e está associada ao envelhecimento do ecossistema aquático num processo que demoraria centenas de anos. Porém, induzida pelo excesso de nutrientes dissolvidos, a eutrofização cultural resulta em um processo mais acelerado, dependendo do nível de ocupação da bacia de drenagem, pode ocorrer numa escala de décadas, causando diminuição da diversidade biológica, com o desenvolvimento exagerado de algumas populações em detrimento de outras, e que resulta no comprometimento do equilíbrio do ecossistema aquático (FRANZEN, 2009).

De fato, a eutrofização cultural provém do crescimento populacional mas principalmente pelo descaso do poder público, visto o pouco investimento feito em saneamento básico. A eutrofização possui várias fontes geradoras como os efluentes

domésticos, industriais, agropastoris e as chuvas. Entre as atividades agrícolas e pastoris a que tem mais efeitos sobre a eutrofização é a atividade agrícola. Essa interferência aumentou consideravelmente a partir da década de 1940 com a introdução de superfosfatos como sendo uma forma de aumentar a produção agrícola. (PEREIRA et al., 2013). Este problema não atinge somente os países em desenvolvimento, mas é certo que as condições de saneamento de uma nação refletem sua condição econômica, influenciando a qualidade de vida da população e, em última análise, sua saúde (SOARES; BERNARDES; NETTO, 2002).

O aumento da concentração de nutrientes favorece o crescimento da produção do fitoplâncton, que por sua vez limita a produção primária nas camadas inferiores, devido às precárias condições de luminosidade (ESTEVES, 1998). No início da eutrofização cultural ocorre o crescimento de diferentes grupos ecológicos de macrófitas aquáticas. Porém no decorrer do processo esse crescimento diminui, uma vez que a superfície da água fica espessa impedindo a entrada da luz, prejudicando o crescimento tanto das macrófitas submersas quanto das emersas (OLIVEIRA, 2010). O aumento no número de algas desestabiliza a cadeia alimentar. A diversidade de espécies em todos os níveis diminui e, eventualmente, sistemas costeiros se tornam dominados por uma única espécie de algas com pouco mais capacidade de sobrevivência (GERRITSE, 2000).

Uma das graves consequências do processo de eutrofização, é a mortandade de peixes que ocorre nos ecossistemas costeiros. Todos os ambientes aquáticos naturais estão sujeitos à ocorrência desse fenômeno. Essas mortandades estão associadas a modificações nas características físicas, químicas e biológicas da água, capazes de a tornarem imprópria à vida dos peixes, durante um período de tempo (WASSERMAN et al., 2017).

Nesses ecossistemas podem ocorrer processos que geram uma condição de anoxia nas águas, que pode ser causada pelo revolvimento de sedimentos de fundo. É um fenômeno comumente observado e considerado pela maioria dos pesquisadores como sendo natural dos ambientes de baixa hidrodinâmica, como em alguns ecossistemas costeiros. Além da anoxia, outro fator importante tem sido estudado pelos pesquisadores como causador dessa mortandade, são as florações algais, principalmente florações de algas tóxicas (AZEVEDO; CARMOUZE, 1994). As florações algais ocorrem sempre quando há um desequilíbrio químico na água, com excesso do nutriente limitante naquele ecossistema aquático. Ocorre também pelos grandes aportes de esgotos domésticos, mas na maioria dos casos, são considerados mais importantes os processos de mineralização de nutrientes acumulados nos sedimentos por muitos anos, para a coluna d'água

(CARMOUZE; KNOPPERS; VASCONCELOS, 1991).

Uma toxina que tem ocorrência nos ecossistemas costeiros, particularmente importante para a saúde pública, é a microcistina, uma hepatotoxina que é produzida pela cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, que quando consumida por humanos pode gerar alguns problemas de saúde como gastroenterite, reações alérgicas ou irritativas e complicações no fígado. Embora essa toxina possa aparecer em águas costeiras, a cianobactéria não consegue viver nestas águas por não ter proteção osmótica (HALLEGRAEFF, 2004).

Enquanto algumas lagunas do estado do Rio de Janeiro ainda se encontram relativamente preservadas, outras foram profundamente modificadas, o que faz das lagunas, uma importante área experimental na qual é possível estudar os diferentes passos do complexo processo de eutrofização (SOUZA et al., 2003).

Um nutriente importante considerado limitante em alguns ecossistemas costeiros, como na laguna de Araruama, é o fósforo. O estudo da biogeoquímica deste nutriente é importante para a compreensão dos processos causadores da eutrofização cultural e assim, poder ser realizado planejamento de possíveis soluções de manejo para melhoria da qualidade da água nesses ecossistemas.

### 3.2. FÓSFORO

O fósforo é um elemento essencial para a produção da matéria orgânica e atua como fator limitante na produtividade primária de ecossistemas aquáticos (SMIL, 2000). Assim, possui um papel ecológico importante no desenvolvimento do processo de eutrofização, que gera modificações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio, com perdas da sua produtividade e biodiversidade. Devido à baixa solubilidade natural do fósforo, os processos que envolvem a sua ciclagem junto aos sedimentos em sistemas aquáticos são importantes para avaliar seus impactos ambientais (BATURIN, 2003).

Bioquimicamente, o fósforo é um dos elementos básicos para toda a vida em nosso planeta, sendo essencial para vários tipos de organismos. No nível molecular, nas estruturas polinucleotídicas DNA e RNA, o fósforo forma as pontes fosfodiéster que ligam um nucleotídeo a outro (LEHNINGER, 1983). O trifosfato de adenosina (ATP), é um nucleotídeo formado por uma adenosina associada a três radicais fosfatos conectados em cadeia, e é o principal transportador primário de energia química nas células, via transferência de grupos fosfato, em processos de geração de energia. Os fosfolípidos, que contêm fósforo na forma de ácido fosfórico, são encontrados nas membranas celulares e

nas lipoproteínas do plasma sanguíneo (LEHNINGER, 1983).

O fósforo é um nutriente importante também para a manutenção da vida, pois é utilizado pelos organismos fotossintéticos na síntese de seus tecidos (RUTTENBERG, 2014). O fósforo pode ser considerado o nutriente limitante da produtividade primária na maioria dos ecossistemas aquáticos continentais, não somente por ser o menos abundante, mas pelo fato de ser facilmente consumida nos corpos hídricos (FRANZEN, 2009).

As plantas requerem fósforo para o crescimento celular, formação de frutos e sementes e amadurecimento. Assim, as deficiências de fósforo das plantas podem prejudicar gravemente os rendimentos das culturas e o desenvolvimento de frutos e sementes. As plantas só podem absorver a forma inorgânica solúvel de fósforo (o ortofosfato) dissolvida na solução do solo (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011).

Suas principais fontes são: minerais fosfáticos (apatitas), despejos domésticos, industriais, fezes de animais, decomposição da matéria orgânica, entre outras. O fósforo é utilizado principalmente para produção industrial de fertilizantes fosfatados e de detergentes. Em uma escala global, cerca de 3 kg de fósforo são utilizados por pessoa por ano, cerca de metade desta massa é utilizada na agricultura e a outra metade nas áreas urbanas (GERRITSE, 2000). Os detergentes de uso doméstico possuem adição de fosfatos inorgânicos condensados, os polifosfatos, para melhorar a ação de limpeza do produto. Na década de 1950, os detergentes continham cerca de 40% de fosfato em sua composição (OSORIO; OLIVEIRA, 2001). A utilização crescente destes produtos, juntamente com o uso crescente de fertilizantes fosfatados nas lavouras, levou ao surgimento de problemas ambientais de contaminação dos corpos hídricos (KLEIN; AGNE, 2012). Deve-se ressaltar que os fosfatos em si não são tóxicos ao meio ambiente, atuam como nutrientes no meio. Sob a pressão dos ambientalistas, surgiram legislações restringindo a adição de fosfatos em detergentes em diversas regiões do mundo (PEREIRA et al., 2013).

Assentamentos humanos sempre produzem excesso de nutrientes, em particular de fósforo, que se concentram no ambiente. Por esta razão, os arqueólogos costumam fazer uso de anomalias na concentração de fósforo encontradas nos perfis do solo para localizar camadas (antropossolos) associadas à atividades humanas passadas (GERRITSE, 2000).

De acordo com JORDÃO; PESSÔA (2014), para a remoção de fósforo em estações de tratamento de esgotos domésticos, é necessário tratamento por processos físico-químicos (coagulação e floculação) ou diretamente no tratamento biológico. Os flocos do tratamento de lodos ativados têm a capacidade de remover do meio uma quantidade de fósforo superior à necessária apenas para o desenvolvimento de células ou para satisfazer

as necessidades naturais de seu metabolismo. Esse fenômeno é conhecido na literatura inglesa como "Enhanced Biological Phosphorus Removal - EBPR" (JORDÃO; PESSÔA, 2014).

Em relação ao lançamento de fósforo no ambiente, os animais domésticos contribuem com cerca de 10% do total de fósforo emitido nas áreas urbanas. Cerca de 75% de fósforo encontrado nos esgotos é lançado nos corpos d'água continentais ou diretamente nos oceanos, mesmo após tratamento biológico e físico-químico em ETEs representando 45% do total de insumos. O restante é utilizado como fertilizante orgânico em solos de áreas residenciais e agrícolas. Este dados indicam que se retirarmos os tanques sépticos de uma área urbana, eliminaríamos cerca de 50% do fósforo lançado no ambiente, considerando que se os efluentes dos esgotos seriam descarregados fora da bacia hidrográfica (GERRITSE, 2000).

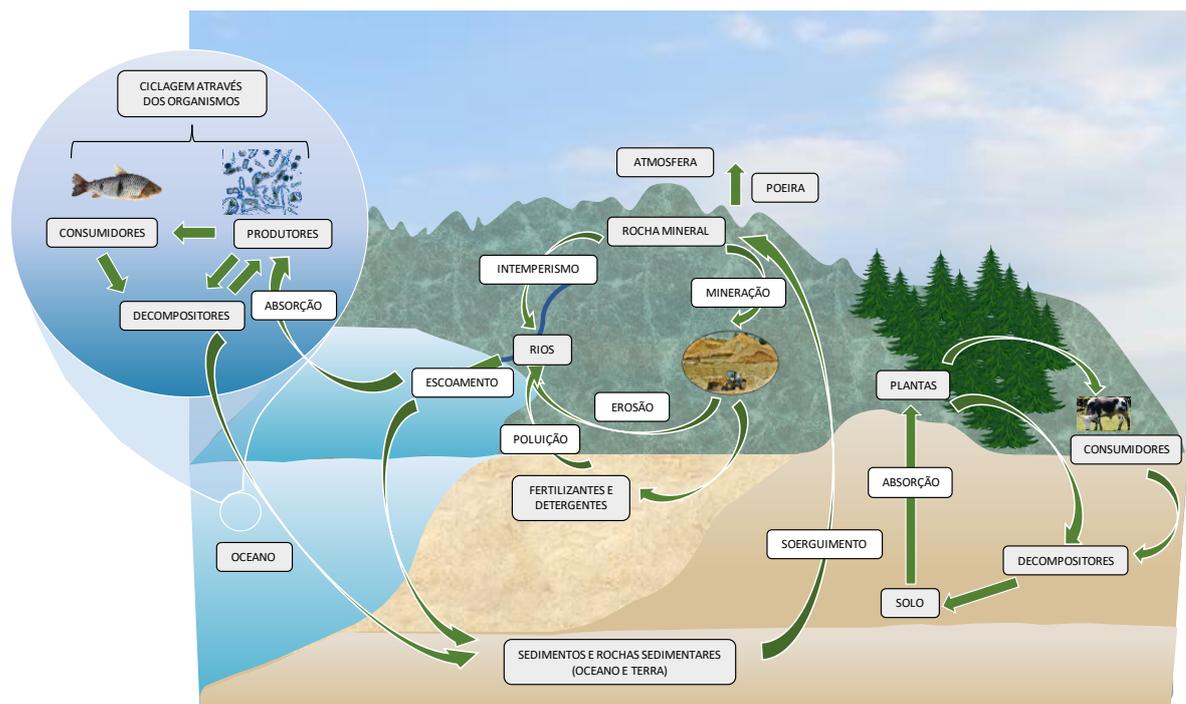
Os sedimentos funcionam como principal fonte de nutrientes para a coluna d'água, principalmente de fósforo, sobretudo em ecossistemas costeiros de baixa profundidade (FRANZEN, 2009). Em alguns casos, é possível que esse estoque de nutrientes nos sedimentos chegue a uma concentração tão elevada que exceda a sua capacidade de retenção, sendo remobilizados de volta para a coluna d'água. Este processo é outra razão para o estudo da concentração dos nutrientes no sedimento e do seu potencial de remobilização para a coluna d'água (WARKEN et al., 2002). Portanto, é importante a determinação da relação entre a composição dos sedimentos e o fosfato a ele ligado, para avaliar-se o potencial deste compartimento em liberar fósforo para a fase aquosa (PROTAZIO et al., 2004). Muitos estudos mostram que a contribuição do processo de remobilização de nutrientes dos sedimentos para a coluna d'água, pode ser muito mais significativo que a contribuição dos esgotos domésticos (CUNHA; WASSERMAN, 2003; OLIVEIRA, 2010; WASSERMAN, 1999; ZOUMIS; SCHMIDT, 2001).

Os estudos relacionados aos teores de fósforo nos sedimentos geralmente contemplam apenas a determinação de fósforo total, que não fornece as indicações reais sobre o nível trófico do ambiente aquático e principalmente do real potencial de contribuição do compartimento sedimentar para o processo de eutrofização do sistema (JUN; JIANTONG; YONGDING, 2008). O conhecimento das formas orgânicas e inorgânicas do fósforo em sedimentos e de suas respectivas reatividades e mobilidades, fornecem importantes informações sobre seu comportamento biogeoquímico. A partir do conhecimento das formas em que o fósforo se encontra, poderemos discutir seu potencial de remobilização dos sedimentos para a coluna d'água (PROTAZIO et al., 2004).

Para construção de metas para a gestão ambiental adequada dos ecossistemas e diminuir os aportes de fósforo antropogênico, evitando processos de eutrofização, é necessário o conhecimento dos valores naturais das fases geoquímicas do fósforo no local. Esse conhecimento acurado sobre o estoque de nutrientes nos sedimentos dos estuários é necessário para uma gestão e gerenciamento efetivo do saneamento no ambiente estuarino (YUK; AOKI, 2010).

### 3.2.1. Ciclo Biogeoquímico do Fósforo

A dinâmica do fósforo na natureza pode ser entendida através do seu ciclo biogeoquímico que compreende os processos naturais de acumulação, transferência e ciclagem do fósforo entre os diferentes compartimentos ambientais (ex; hidrosfera, litosfera, biosfera, e atmosfera), representado na Figura 1.



**Figura 1.** O ciclo biogeoquímico do fósforo. Adaptado de (LUSK, 2015).

Em relação ao ciclo do fósforo, este se dá principalmente nas formas sedimentares, a produção de fosfina ( $\text{PH}_3$ ) que é a fração gasosa e volátil do fósforo realizada por bactérias anaeróbicas em sedimentos anóxicos, ocorre apenas em condições locais, e sua representatividade no ciclo global do fósforo é mínima (RUTTENBERG, 2014).

No seu ciclo global, o fósforo contido nas rochas é disponibilizado para o meio através do intemperismo natural, a erosão, ou através de ação antrópica pela mineração. O fósforo liberado vai diretamente para os rios, para os solos ou para a atmosfera, na forma

de poeira, principalmente em regiões onde as rochas são ricas neste elemento (SCHWEDT, 1996). O fósforo que entra na biosfera através das plantas que absorvem o solo, os consumidores primários (herbívoros) vão absorver o fósforo, já sob a forma orgânica, absorvido pelas plantas e os consumidores secundários (carnívoros), até os consumidores topo de cadeia, o absorvem de animais de nível trófico inferior (PANTANO et al., 2016). A decomposição dos organismos consumidores e de seus dejetos faz com que o fósforo retorne ao solo remineralizado. Na Figura 1 é representado o impacto humano no ciclo natural do fósforo através do lançamento em grandes escalas de esgotos não tratados, fertilizantes e detergentes diretamente no ambiente, gerando um desequilíbrio desse ciclo (RUTTENBERG, 2014).

O ciclo do fósforo é lento, passando da litosfera para a hidrosfera por meio da erosão. Parte do fósforo é perdida para os sedimentos profundos se depositando no fundo dos oceanos. Devido a movimentos tectônicos, existe a possibilidade de soerguimentos que levam a afloramentos geológicos, trazendo de volta o fósforo que havia sido perdido para o fundos oceânicos, este processo de reciclagem geológica do fósforo chega a levar centenas de milhões de anos (RUTTENBERG, 2014).

No processo de reciclagem, compostos orgânicos fosforados são decompostos pelos decompositores e o fósforo é transformado em fosfatos, sendo novamente utilizado pelos organismos produtores. Nesse processo também há perdas, uma vez que os ossos, ricos em fósforo, oferecem resistência aos decompositores e à erosão. O fósforo mineralizado, é incorporado pelas raízes das plantas e o ciclo continua. A parte do fósforo não incorporado na cadeia trófica se acumula no sedimento, tornando-se não biodisponível (ou bioindisponível), até que seja retornado pelos longos processos geológicos (PROTAZIO et al., 2004).

As fontes minerais de fósforo do solo provêm originalmente de rochas contendo apatita cristalina que leva cerca de 10-15 milhões de anos para se formar em ambientes plutônicos. Estas fontes foram formadas a partir de restos da vida aquática (como as conchas), e foram eventualmente enterrados no fundo do mar e transferidos para a litosfera através de mineralização e tectonismo ao longo de milhões de anos (RUTTENBERG, 2014).

O ciclo marinho do fósforo está diretamente ligado aos ciclos do carbono e nitrogênio através da fixação fotossintética desses elementos pelo fitoplâncton, que formam a base da rede alimentar marinha. De acordo com Albert Redfield, o fitoplâncton, em média, assimila estes elementos do meio em uma razão molar constante de 106C: 16N:

1P (REDFIELD, 1958). Entretanto, essa relação pode variar devido a diversos fatores como disponibilidade de nutrientes no meio e estado nutritivo do fitoplâncton. Atualmente acredita-se que a formulação simples de Redfield seja substancialmente mais complexa, dado o papel dos nutrientes orgânicos dissolvidos no apoio à produtividade biológica marinha (OLIVEIRA, 2010).

O fósforo é altamente reativo sendo incorporado ao material particulado e a maior parte está associado a este material (RUTTENBERG; CANFIELD, 1994). Estima-se que 90% do fósforo carregado pelos rios para o oceano está na forma particulada. Nos rios, o fósforo dissolvido ocorre sob ambas as formas orgânica e inorgânica, sendo que a forma orgânica representa mais de 50% (CANFIELD; KRISTENSEN; THAMDRUP, 2005). As formas inorgânicas são divididas entre oxihidróxidos férricos e apatita. As águas costeiras recebem nutrientes continentais através de rios (incluindo P, N, Si e Fe), que estimulam altas taxas de produtividade primária quando comparadas ao mar profundo e resulta em um fluxo mais elevado de matéria orgânica para sedimentos da margem continental. A matéria orgânica é um importante carreador de fósforo para sedimentos marinhos. Os processos biogeoquímicos que ocorrem durante o transporte fluvial podem modificar a especiação físico-química do fósforo, com consequências para a sua reatividade química e disponibilidade biológica (RUTTENBERG, 2014).

Em condições naturais, o fósforo pode estar presente sob as seguintes formas: fósforo inorgânico não apatítico, fósforo inorgânico apatítico e fósforo orgânico. Todas as formas ou frações de fosfato são importantes, no entanto, o fosfato inorgânico dissolvido (ou ortofosfato, ou fosfato reativo) é o mais importante por ser a principal forma de fósforo assimilada pelos vegetais aquáticos. As plantas possuem estratégias para obter o nutriente em baixas concentrações no solo, como aumentar o volume da raiz e assim, aumenta sua área superficial para otimizar o potencial de absorção, além de também possuírem estratégias para minimizar a perda de fósforo (RICKLEFS, 2010).

Na água, os ortofosfatos podem estar sob diferentes formas iônicas em função do pH do meio:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (forma aquosa sob condições muito ácidas),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (forma aquosa sob condições neutras),  $\text{HPO}_4^{2-}$  (forma aquosa sob condições básicas ou alcalinas) e  $\text{PO}_4^{3-}$  (forma molecular mais simples de fosfato, forma aquosa, sob condições muito básicas ou alcalinas). Como em águas continentais a faixa de pH mais freqüente situa-se entre 5 e 8, as formas iônicas predominantes são  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Nos lagos tropicais, devido à alta temperatura da água, o metabolismo dos organismos aumenta consideravelmente, fazendo com que o P-orto (fósforo inorgânico dissolvido) seja consumido rapidamente e apresente

baixas concentrações (JUN et al., 2008).

A dinâmica do fósforo está diretamente ligada aos sedimentos aquáticos. O potencial redox (Eh) é a capacidade do ambiente em oxidar ou reduzir os compostos químicos e, particularmente os poluentes, nos sedimentos e é um fator importante para a biodisponibilidade de fósforo (BATURIN, 2003). Além do Eh, a retenção ou liberação a partir do sedimento estão altamente correlacionadas aos seguintes fatores: potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, atividade microbiana, concentrações de fósforo e a presença dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  na água intersticial. Nos ambientes aquáticos, a concentração de fosfatos na coluna de água é dependente de alguns fatores, como a concentração de oxigênio dissolvido, a relação entre espécies químicas de fósforo e o par redox Fe(II)/Fe(III) (RUTTENBERG, 2014).

Em meio alcalino, em águas ricas em cálcio, forma-se o fosfato de cálcio que se precipita nos sedimentos e em águas contendo ferro e alumínio, o fosfato é liberado para as águas, quando em condições redutoras. Quando há elevado teor de oxigênio, as águas ricas em ferro fazem precipitar a forma fosfato ferroso insolúvel, juntamente com o hidróxido férrico que se forma sob as mesmas condições, portanto um fator importante para diminuição da concentração do fósforo no meio é a oxigenação das águas (OLIVEIRA, 2010).

Há ambientes estuarinos com características redutoras, como a Laguna de Araruama, onde a matéria orgânica que se deposita como resultado da morte dos organismos do próprio local (autóctone) ou oriunda de detritos da bacia de drenagem (alóctone ou detrítica). Os compostos orgânicos ricos em fósforo e outros nutrientes permanecem indisponíveis para os organismos por longos períodos, e eventualmente vão sendo soterrados por processos de assoreamento e sua disponibilidade é modificada por ações antrópicas (WASSERMAN et al., 2000). O fósforo que entra no sistema, se deposita na forma de apatita amorfa (apatita neoformada), que se deposita no fundo, em ambientes hipersalinos, se precipita devido a alta salinidade. Quando baixa a salinidade podemos ter a liberação do fósforo. Como muitas vezes o fósforo é o elemento limitante da produtividade no ambiente, com a sua liberação dos sedimentos, há rapidamente uma alta produtividade primária (SOUZA et al., 2003).

A importância dos efeitos redox sobre o ciclo do acoplamento ferro-fósforo em sistemas de água doce tem sido objeto de estudo, onde a remoção de fosfato de águas naturais eutróficas e águas residuais, por sorção em fases de Fe oxihidróxido, foi explorada como uma medida de remediação (CANFIELD et al., 2005). O fosfato também tem uma

tendência pronunciada para ser sorvido por oxihidróxidos de Al, e essas fases também foram usadas para a remediação de sistemas aquáticos sobre-enriquecidos com fosfato (RUTTENBERG, 2014).

Em sistemas continentais, o fosfato é fortemente adsorvido a óxidos de ferro e alumínio em argilas. A adsorção de fosfato no solo aumenta fortemente com altos teores de óxidos de ferro e alumínio. Em relação à granulometria, solos argilosos e lamosos mantêm o fósforo mais fortemente retido. Entretanto, podem se tornar fontes substanciais de fósforo para a água em córregos e rios vizinhos através da liberação de partículas de solo por escoamento superficial. Os solos arenosos contêm pouco óxidos de ferro e alumínio e têm pouca afinidade pelo fosfato (RUTTENBERG, 2014). Como consequência, entradas de fosfato ocorrem pela lixiviação de solos, para as águas subterrâneas e muito menos é associado a partículas de solo em escoamento superficial. Fosfato dissolvido, em vez de particulado é a principal fonte de entrada de fósforo desses solos arenosos para as águas superficiais e subterrâneas (PEREIRA et al., 2013).

As partículas que retêm fortemente o fósforo, como as argilas e os solos ricos em ferro, formam uma barreira efetiva entre os *inputs* de fosfato de atividades humanas (como esgotos domésticos e fertilizantes) e os corpos d'água superficiais ou subterrâneos. No entanto, a erosão dos solos superficiais enriquecidos com fósforo nessas áreas pode se tornar uma importante fonte de entradas de partículas de fósforo nas águas superficiais e nos ecossistemas aquáticos associados (ASHLEY et al., 2011). A interação qualitativa e quantitativa entre os sedimentos e a água é um fator que determina a disponibilidade do fósforo na água (OLIVEIRA, 2010).

O estado trófico momentâneo dos lagos geralmente dependem da concentração de fósforo na água, enquanto o estado trófico futuro, pode ser grandemente influenciado pelo teor de fósforo dos sedimentos do lago. Nas lagoas, a turbulência induzida pelo vento parece ter uma grande influência na troca entre sedimentos e água e pode aumentar a suspensão de partículas de sedimento e até promover o efluxo do fósforo dissolvido presente nas águas intersticiais (JUN et al., 2008).

O fosfato desempenha um papel fundamental na produtividade primária dos organismos nas camadas superficiais da água, onde sua biodisponibilidade é naturalmente controlada por sua associação com os oxi-hidróxidos de Fe (III), formando compostos que apresentam baixa solubilidade e migram para camadas mais profundas, deixando assim a zona fótica, e portanto controlando a produtividade primária. Além disso, o fosfato também migra para as camadas mais profundas por meio da migração de tecidos celulares mortos

de organismos presentes nas camadas superficiais. Em sistema aquático limitado pelo fosfato, a determinação precisa do ortofosfato é crítica porque é a única forma de fósforo que pode ser diretamente assimilada por produtores primários (RUTTENBERG, 2014).

Nas camadas profundas, em condições anaeróbicas, o ferro atua como receptor de elétrons, fazendo com que os oxi-hidróxidos de Fe (II) sejam formados e por apresentarem maior solubilidade com relação aos compostos de Fe (III), ocasiona a liberação de fósforo que migra novamente para a zona fótica. Esse processo é a bomba de fósforo que circula entre a coluna de água e os sedimentos, sendo que estes funcionam como um reservatório de fosfato, devido à alta capacidade de retenção do fósforo pelos oxi-hidróxidos de Fe (III) presentes (SCHMIDT; BEHRENS; KAPPLER, 2010).

Em ambientes impactados, que recebem altas cargas de matéria orgânica provenientes de lançamentos antrópicos nos corpos hídricos, há acumulação de matéria orgânica e passível de oxidação na coluna d'água e nos sedimentos. Nessa oxidação, os nitratos e oxigênio dissolvidos, que são receptores de elétrons, são amplamente consumidos, tornando viáveis os mecanismos de oxidação de matéria orgânica que utilizam o Fe (III). Assim, devido à redução do Fe (III) para Fe (II), a zona fótica se torna rica em fosfato e muito produtiva, ocasionando uma proliferação de algas ou de macrófitas (SCHMIDT et al., 2010).

Ou seja, o fósforo pode ser adsorvido à superfície de óxidos e hidróxidos por causa da sua alta afinidade pelo Fe (III), sob condições oxidantes, enquanto que em condições redutoras, a liberação de fósforo é maior. A matéria orgânica é outro fator que influencia na dinâmica do fósforo. Em ambientes eutrofizados é comum que a liberação de fosfato a partir do sedimento continue, mesmo cessando as fontes externas (FRANZEN, 2009).

A sorção de fósforo em sedimentos aquáticos depende, primeiramente, da quantidade de fósforo presente nos sedimentos de fundo e na água sobrejacente. No caso de sedimentos aquáticos orgânicos e siliciclásticos, a presença relativa de Al, Fe e matéria orgânica exerce o mais efetivo controle sobre a geoquímica do fósforo. Onde há predomínio da composição aluminossilicática, o fósforo se encontra ligado ao Al e seu comportamento frente às alterações ambientais depende essencialmente do pH (WANG et al., 2013). Se, ao contrário, predomina uma composição mais rica em Fe e o fósforo se encontra mais associado a este, então as trocas entre água e sedimentos poderão ser mais relacionadas ao potencial redox. Neste caso, condições redutoras favorecem a liberação de fósforo, enquanto que condições oxidantes favorecem a sorção de fósforo. Entretanto, sob influência da matéria orgânica, este comportamento pode ser modificado, tanto no sentido

de fixar quanto de liberar fósforo, dependendo das condições de alcalinidade do meio e acidez potencial dos sedimentos (FRANZEN, 2009).

No estudo preliminar de PEREIRA et al. (2013) para saber se o crescimento de algas está sendo controlado pelo fósforo ou pelo nitrogênio, observou-se que a relação entre concentrações N e P pode ser considerada limitante pelo fósforo quando superior a 10, o que normalmente acontece em lagos grandes com predominância de fontes difusas. Os lagos tropicais da América Latina são na sua maioria limitados por fósforo. Apesar da concentração de ortofosfato disponível se mostrar altamente correlacionável com o crescimento de algas cianofíceas, seu desenvolvimento depende ainda de outros fatores, tais como radiação solar, temperatura e demais nutrientes (FRANZEN, 2009; HALLEGRAEFF, 2004).

O ciclo do fósforo é um dos ciclos biogeoquímicos que mais sofreu alterações nas últimas décadas devido à forte ação antrópica. Muitos aspectos do ciclo do fósforo ainda permanecem mal compreendidos, pois há incertezas em relação às estimativas da carga, e do fluxo do reservatório das diferentes frações geoquímicas do fósforo nos sedimentos para a coluna d'água. Por isso são necessários esforços da comunidade científica para estudar a geoquímica do fósforo acumulado nos sedimentos.

### **3.2.2. Frações Geoquímicas do Fósforo em Sedimentos**

O fósforo pode ser encontrado nos sedimentos sob várias formas, que determinam sua dinâmica na interface água/sedimento (RUTTENBERG; CANFIELD, 1994). A determinação da concentração de fósforo total nos sedimentos não fornece informações detalhadas sobre os processos geoquímicos que envolvem a dinâmica do fósforo nos ecossistemas aquáticos. A identificação e determinação das concentrações das diversas espécies físico-químicas de fósforo presentes no ambiente estudado fornecem a disponibilidade biológica deste nutriente e o perfil mais completo da dinâmica do fósforo nos sedimentos de ecossistemas estuarinos (PROTAZIO et al., 2004).

As principais formas inorgânicas de fósforo são a fração fracamente adsorvida (P-fa), também chamada de trocável, lábil ou biodisponível, a fração associada aos oxihidróxidos de Ferro (P-Fe) e a fração em compostos ligados a Ca geralmente referidos como fósforo ligado a apatita autigênica e biogênica (P-aut), fósforo ligado a apatita detrítica (P-det) e a fração orgânica do fósforo (P-org) (WANG et al., 2013) As frações do fósforo e seus comportamentos biogeoquímicos são evidenciados no Quadro 1.

**Quadro 1.** As frações do fósforo e suas características geoquímicas.

<b>Frações do Fósforo</b>	<b>Características Geoquímicas</b>	<b>Referência</b>
<b>Fósforo fracamente adsorvido ou biodisponível (P-fa)</b>	Íons ortofosfatos fracamente adsorvidos aos sedimentos finos, como as argilas.	(RUTTENBERG, 1992)
<b>Fósforo ligado aos oxihidróxidos de ferro (P-Fe)</b>	Fração de fósforo fortemente ligada a oxihidróxidos de Fe.	(BERNER; RAO, 1994; RUTTENBERG, 1992)
<b>Fósforo ligado à apatita biogênica, apatita autigênica e ao carbonato de cálcio (P-aut)</b>	Fósforo ligado ao carbonato de cálcio, a hidroxiapatita e a fluorapatita de origem autigênica.	(RUTTENBERG, 1992)
<b>Fósforo ligado à apatita detrítica (P-det)</b>	Fração de fósforo residual da matriz mineralógica. Consiste na fluorapatita oriunda do intemperismo das rochas da bacia de drenagem.	(BERNER; RAO, 1994; RUTTENBERG, 1992)
<b>Fósforo orgânico (P-org)</b>	Frações de fósforo adsorvidas por substâncias húmicas, resíduos orgânicos, plâncton e etc.	(BERNER; RAO, 1994)

A fração de fósforo fracamente adsorvida (P-fa), também conhecida como fósforo trocável, consiste na fração altamente disponível para assimilação biológica. Esta fração é formada através da adsorção direta de fosfato na superfície mineral dos sedimentos, que pode ocorrer devido a um gradiente de salinidade estuarino, de temperatura e a uma variação de pH (SCIGLIANO, 2016).

A fração de fósforo ligado a ferro (P-Fe) representa o fósforo adsorvido aos oxihidróxidos de ferro amorfo ( $\alpha$ -FeOOH). As propriedades dos óxidos de ferro nos sedimentos desempenham um papel importante, tanto na retenção quanto na liberação do fósforo nos sedimentos para a coluna d'água em estuários (BERBEL; FAVARO; BRAGA, 2015).

Para que ocorra a adsorção do fosfato é necessário um ambiente com condições

oxidantes e um pH em torno de 7. A remoção ou difusão do fósforo associado aos oxihidróxidos de ferro no sedimento ocorre em condições redutoras (RUTTENBERG, 1992). Quando o fosfato é adsorvido nos oxihidróxidos de ferro pode ocorrer a formação autigênica de minerais por processos diagenéticos como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\text{FeOOH}$ ) e outros (JUN et al., 2008). As frações de fósforo associadas a oxihidróxidos de ferro são bastante comuns em solos de zonas tropicais e conferem tons de castanho, vermelho laranja e amarelo a estes solos. A alteração intempérica por ação da oxidação leva o Fe (II) em solução à forma Fe (III), que pode precipitar como um mineral amorfo neoforado no caso os oxihidróxidos de ferro, como a goetita e a hematita (PROTAZIO et al., 2004).

Dentro do grupo do fósforo ligado as apatitas (P-aut), estão o fósforo ligado ao carbonato de cálcio, o mineral hidroxiapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ] (apatita biogênica), que é constituinte de ossos, dentes e escamas de peixes e a fluorapatita carbonática [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{FOH})_2$ ] (apatita autigênica) (RUTTENBERG, 2014). Esta fração se forma em sedimentos marinhos e estuarinos, durante a diagênese inicial quando uma variedade de íons se liga à estrutura cristalina da apatita, substituindo o cálcio, o fosfato e o fluoreto (JUN et al., 2013). Ambientes costeiros caracterizados por produtividade biológica extremamente alta e baixo *input* terrígeno são enriquecidos em apatita autigênica (WANG et al., 2013).

A fração inorgânica do fósforo ligado a apatita detrítica (P-det) consiste na fluorapatita resultante do intemperismo das rochas da bacia de drenagem. Assim, é possível inferir que os constituintes desta porção apresentam origem essencialmente natural (AQUINO, 2014). Desta forma, diferentemente da fluorapatita carbonática autigênica, que representa um importante depósito para o fósforo reativo oceânico, a apatita detrítica espelha contribuição continental do fósforo para as zonas estuarinas (RUTTENBERG, 1992).

A fração orgânica de fósforo (P-org) depositada nos sedimentos é resultado de contribuição de fontes naturais de diferentes origens, consiste principalmente de material biogênico (BERBEL et al., 2015). A formação desta fração está vinculada ao tecido animal ou vegetal, formado por processos biológicos, então compostos de dejetos de animais, restos alimentares e esgotos domésticos contribuem para a formação desta fração nos ecossistemas aquáticos (NUNES, 2013). Sua variabilidade de composição dificulta a identificação e quantificação de seus constituintes (WANG et al., 2013). Essa fração é constantemente modificada em sua essência pelos processos de degradação em trânsito na interface água/sedimento e na porção depositada nas camadas superficiais dos sedimentos

(RUTTENBERG, 1992).

Estudos detalhados de especiação de fósforo em dois grandes rios do mundo, o Amazonas (BERNER; RAO, 1994) e o Mississippi (RUTTENBERG; CANFIELD, 1994) indicam que as frações responsáveis pela liberação do fósforo presente no material em suspensão fluvial para as águas oceânicas são os oxi-hidróxidos férricos associados ao fósforo e as partículas orgânicas de fósforo. Já no estuário de Chesapeake Bay, o fósforo orgânico não parece ser uma importante fonte de liberação de fósforo para a coluna d'água, e sim os oxi-hidróxidos de ferro (CONLEY et al., 1995).

As frações de fósforo são encontradas em todos tipos de sedimentos, porém há uma diferença na proporção entre as frações, dependendo das características específicas de cada sedimento no ambiente. Ambientes estuarinos que possuem altos níveis de oxigênio, pH alcalino, altas concentrações de carbonatos e oxi-hidróxidos de ferro favorecem a conservação de fósforo na fase sólida (NUNES, 2013).

O somatório das frações geoquímicas do fósforo gera a concentração de fósforo total nos sedimentos. Como a determinação somente desta concentração é insuficiente para avaliar um possível impacto deste nutriente nos ecosistemas aquáticos, foram desenvolvidas diversas técnicas de fracionamento do fósforo nesses ambientes (WANG et al., 2013). As diferentes formas de fósforo nos sedimentos são obtidas através de métodos de extração sequencial, que não só fornecem informações sobre o potencial de mobilidade das espécies de fósforo, mas também permitem a avaliação da origem do fósforo nos sedimentos (WANG et al., 2013). Os métodos aproveitam o fato de que as diferentes frações mostram reatividades diferentes em relação a diferentes soluções extratoras. O sedimento é extraído com uma série de extratores, cada um escolhido para dissolver seletivamente uma fração única ou grupo de frações de características químicas similares. A sequência é projetada para que as frações mais reativas sejam removidas primeiro e a força dos extratores aumente a cada etapa (RUTTENBERG, 1992).

O método de fracionamento escolhido para a realização deste trabalho foi o método proposto por RUTTENBERG (1992), conhecido como método SEDEX. Este método foi escolhido por ser o mais adequado para sedimentos carbonáticos, característica da laguna de Araruama, pois este método minimiza o efeito da readsorção de fósforo dissolvido na superfície do sedimento, com etapas de recuperação com lavagens de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e de água destilada (RUTTENBERG; CANFIELD, 1994). Caso contrário, erros na identificação e quantificação do fósforo sedimentar podem vir a ocorrer. Além disso, o método SEDEX é o único método, para ambientes carbonáticos, que permite determinar

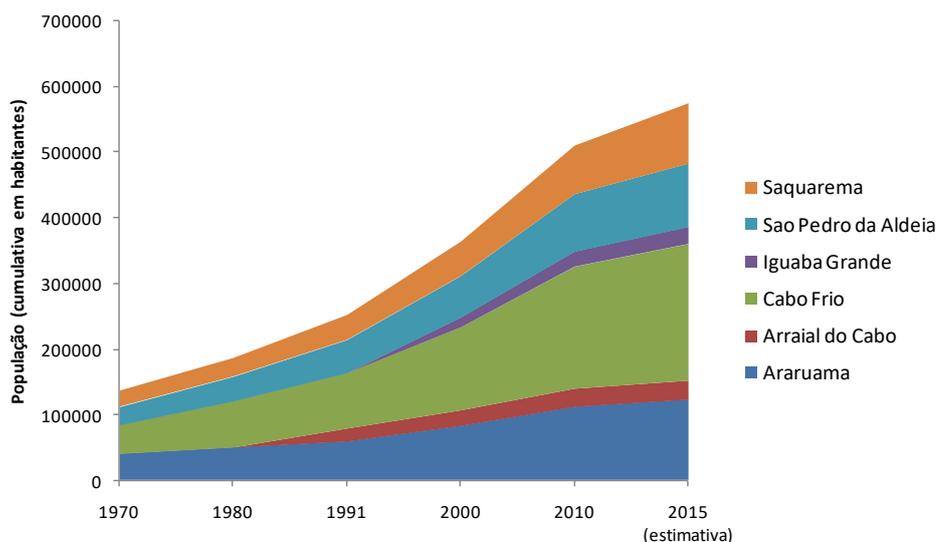
separadamente o fósforo ligado à apatita autigênica (P-aut) e à apatita detrítica (P-det).

Como a interface entre rios e as águas costeiras, os estuários são sítios importantes de modificações bioquímicas do fósforo. A natureza das transformações deste nutriente nos sistemas estuarinos tem sido um tema de interesse por mais de 50 anos, devido à importância do transporte fluvial no seu ciclo global, e mais recentemente por causa do reconhecimento dos impactos das atividades humanas na saúde das zonas costeiras (RUTTENBERG, 2014).

#### **4. ÁREA DE ESTUDO**

##### **4.1. HISTÓRICO DE OCUPAÇÃO**

A partir de 1950, a construção da Rodovia Amaral Peixoto (RJ-106), ligando a cidade de Niterói a Campos e servindo à Região dos Lagos, ocasionou uma profunda transformação nas dinâmicas de ocupação local, facilitando o acesso à região e acelerando sua urbanização (TEXEIRA, 2015). Com a construção da Ponte Rio-Niterói em 1974 que facilitou o acesso dos habitantes da cidade do Rio de Janeiro à Região dos Lagos, foi iniciado um processo de ocupação sem precedentes, como podemos ver na Figura 2, realizado por WASSERMAN (2017), que utilizou os dados do IBGE. Neste período, a Região dos Lagos se tornou o segundo pólo de atração turística do estado, após a cidade do Rio de Janeiro. A ponte gerou o rápido desenvolvimento de atividades turísticas e de veraneio, às quais não foram acompanhadas da construção de infra-estrutura adequada (CARMOUZE; BARROSO, 1989). Este processo provocou diversos problemas ambientais como a ocupação irregular nas margens de rios, urbanização de zonas frágeis, privatização de praias, depósito inapropriado de resíduos sólidos e descarga de esgotos na laguna. Todos estes fatores ocasionaram a rápida degradação ambiental da região, atingindo as bacias de drenagem, desde as matas originais até as lagunas, onde a ocupação desordenada das margens tem causado a queda na qualidade da água e a redução do espelho d'água, como consequências de planejamentos mal estruturados dos municípios (BARROSO; BERNARDES, 1995; KNOPPERS; BIDONE, 1999; WASSERMAN, 1997).



**Figura 2.** Crescimento populacional dos municípios do entorno da laguna de Araruama, realizado por WASSERMAN (2017), utilizando dados do IBGE.

O início do desenvolvimento turístico da região marca também o início das mudanças de hábitos locais, estruturado a partir da expansão de moradias de veraneio ocasionais de suporte aos turistas, que em sua grande maioria eram originários das cidades do Rio de Janeiro e de Niterói e que mais tarde se tornariam habitantes da região (TEXEIRA, 2015). A partir daí, atividades econômicas começaram a interferir no fundo da laguna, como a extração de sal e conchas, promovendo alterações nos processos de circulação de água, acomodação de sedimentos e altura das ondas, entre outros. As conchas eram utilizadas como matéria-prima para a produção de barrilha, matéria-prima para a fabricação de cal e soda cáustica. Essas matérias-primas são utilizadas na fabricação de vidro, material de limpeza e higiene, papel e outros produtos químicos derivados (WASSERMAN, 2006).

A partir da década de 1970, com o crescimento das áreas urbanas nos municípios da Região dos Lagos, começaram os relatos de despejos domésticos na laguna de Araruama. Em 1977, foi implantada a Adutora de Jurnaíba, ampliando a oferta de água e o volume de esgoto produzido, sem que houvesse planejamento do saneamento básico, como coleta dos esgotos gerados. Entre 1984 e 1994 houve grande especulação imobiliária, o que proporcionou ocupação desordenada, já que os loteamentos eram construídos a partir de poucas (ou quase nenhuma) exigências técnicas, urbanísticas e ambientais, resultando em crescimento de 70% dessas áreas (SOUZA et al., 2003).

Com a expansão da atividade turística, os habitantes do Rio de Janeiro e de Niterói formalizaram o processo de desenvolvimento regional e possibilitaram o fluxo de bens e

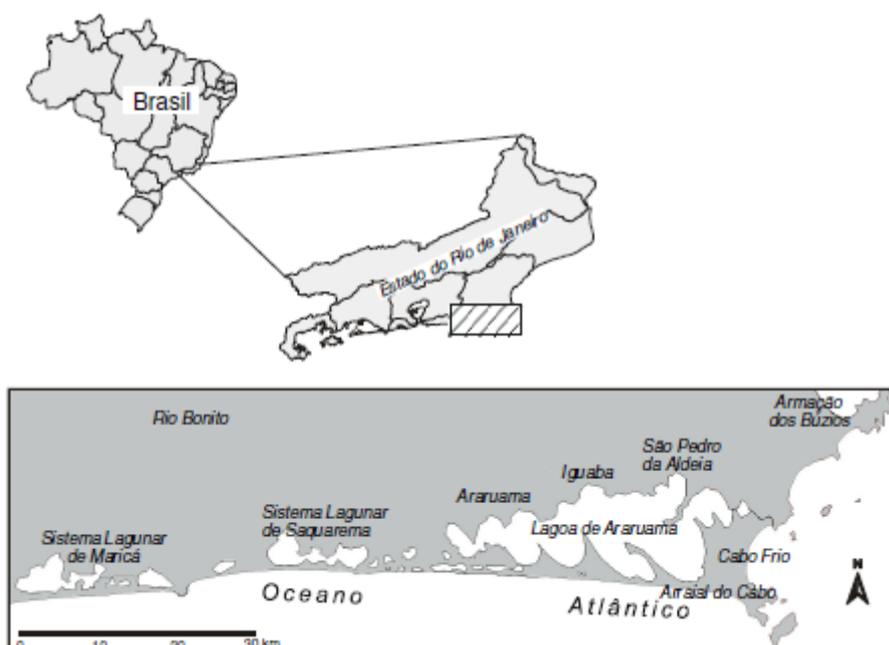
pessoas, dando suporte ao turismo em crescimento. Esses aspectos do desenvolvimento foram marcados principalmente pela expansão de loteamentos residenciais e condomínios. A análise sobre o município de Araruama evidencia a transformação do uso e ocupação do solo ditada pela atividade imobiliária em razão da expansão turística fortemente estruturada a partir dos anos 1970 (TEXEIRA, 2015).

Assim, o crescimento populacional na região tem decorrido não só de migrações campo-cidade e de fluxos contínuos vindos do norte fluminense, mas também da ocupação ocasional do litoral por casas e condomínios de veraneio. Essa nova forma de urbanização vem destruindo as margens das lagunas, as áreas de restinga e os terrenos de uso agrícola. A pressão turística reflete interesses sediados nas metrópoles e em outros estados, substitui a população local e promove a apropriação da orla marítima pela especulação imobiliária. Todos os municípios da região adotaram normas e procedimentos para disciplinar o uso e ocupação do solo nos últimos anos. Porém, nenhum deles manteve integralmente na prática o planejamento e o controle de ordenamento urbano (GAVA, 2008).

A sociedade civil de toda região se sente ameaçada pela degradação ambiental da laguna. Com o crescente desenvolvimento imobiliário da região, as empresas concessionárias têm implementado um extenso sistema de águas e esgoto que inclui o gerenciamento da qualidade de água da laguna. Atualmente, vários estudos detalhados dos impactos dos sistemas estão sendo desenvolvidos de forma a garantir a sustentabilidade dos recursos hídricos. É necessário o interesse dos governantes no aproveitamento desses dados científicos para a gestão adequada dos recursos hídricos da região de modo a proteger e promover a saúde da população da região.

#### **4.2. CARACTERÍSTICAS DA LAGUNA DE ARARUAMA**

No estado do Rio de Janeiro, entre as cidades de Niterói e Cabo Frio, está localizada a Região dos Lagos (Figura 3), numa faixa costeira de aproximadamente 100 km de extensão, a região abrange os municípios de Araruama, Armação dos Búzios, Arraial do Cabo, Cabo Frio, Cachoeira de Macacu, Casimiro de Abreu, Iguaba Grande, Rio Bonito, Rio das Ostras, São Pedro da Aldeia, Saquarema e Silva Jardim. A região litorânea possui quatro sistemas lagunares afogados, em uma área de cerca de 2.690 km<sup>2</sup>, dentre as quais se destaca a Lagoa de Araruama (Figura 4) (BIDEGAIN; BIZERRIL, 2002).



**Figura 3.** Localização da Lagoa de Araruama e os municípios do entorno.



**Figura 4.** Foto de satélite da Lagoa de Araruama. Fonte: Google Earth, 2015.

A Lagoa de Araruama situa-se entre as latitudes de  $22^{\circ}50'S$  e  $22^{\circ}57'S$  e entre as longitudes de  $42^{\circ}00'W$  e  $42^{\circ}44'W$ . Estende-se pelos municípios de Saquarema, Araruama, Iguaba Grande, São Pedro da Aldeia, Cabo Frio e Arraial do Cabo. A Lagoa possui uma área de  $220 \text{ km}^2$  e profundidade média de 2,9 metros, com pontos que atingem até 16 metros. Sua largura máxima é de 14 km por 33 km de comprimento, com um perímetro de 190 km e volume de aproximadamente 636 milhões de  $\text{m}^3$  (WASSERMAN, 2017). A Lagoa de Araruama, é na verdade uma laguna pois possui uma ligação com o mar, que se dá através de um único canal natural, o Canal de Itajuru, localizado na extremidade leste da laguna, no município de Cabo Frio (Figura 5).



**Figura 5.** Foto de Satélite do Canal de Itajuru. Fonte: Google Earth, 2015.

Este é um canal estreito, de 100 a 300 metros de largura, com 14 km de comprimento, cuja desembocadura se mantém em equilíbrio sedimentológico estável, por estar localizada entre afloramentos rochosos (BIDEGAIN; BIZERRIL, 2002). Porém ao longo de sua extensão para o interior, o canal já se encontra bastante modificado, devido a processos naturais e intervenções antrópicas. A troca de águas através deste canal é muito pequena, sendo a onda de maré atenuada até praticamente zero antes de atingir a laguna propriamente dita (CARVALHO, 2018).

As configurações geológicas e geomorfológicas levam a região a ser classificada como uma zona semiárida (COE; DE CARVALHO, 2013). Uma das principais características da Lagoa de Araruama é a de ser uma laguna permanentemente hipersalina com uma salinidade média de 52 (CARVALHO, 2018) e também caracterizada por sedimentação de carbonato biogênico (PEREIRA; RODRIGUES; DIAS, 2018). Isto é devido ao seu balanço hídrico negativo, em que o somatório das vazões afluentes (fluviais e pluviais) é inferior à vazão de evaporação (KJERFVE et al., 1996). Essa característica de hipersalinidade é resultado da associação entre o clima semiárido da região e a pequena bacia de drenagem (GAVA, 2008). A laguna é citada algumas vezes na literatura como a maior laguna hipersalina do Brasil e do mundo (BIDEGAIN; BIZERRIL, 2002; KJERFVE et al., 1996; MELLO, 2007).

A grande e forte ocorrência dos ventos na região atua sobre o espelho d'água da laguna, o que aumenta a evaporação, tornando-a ainda mais salina. Quanto à contribuição de água doce, os poucos rios afluentes são de pequeno porte e, assim, não contribuem fortemente para a entrada de água doce no sistema. Entretanto, são importantes fontes de nutrientes para a laguna, porque grandes aportes de efluentes domésticos não tratados são

lançados nestes rios (GAVA, 2008).

A laguna apresenta uma fisiografia com sete células elípticas de tamanhos diferentes, separadas por esporões de areias e dunas. A região sul da laguna apresenta pontas arenosas formadas através de um processo de redistribuição e transporte de sedimentos influenciados pela geração e propagação de ondas provocadas pelos ventos na laguna (ALVES, 2006). Devido a uma baixíssima taxa de renovação e à presença de águas hipersalinas, os efeitos da eutrofização cultural sobre a laguna podem ser irreversíveis (KJERFVE; MAGILL, 1989; KJERFVE et al., 1996).

Devido à alta salinidade da laguna, somente espécies de grande resistência conseguem sobreviver e se reproduzem normalmente, como por exemplos o camarão e a tainha que são de grande interesse comercial. Fatores como a degradação, a dessalinização, a sobrepesca e a mortandade de peixes têm reduzido a atividade pesqueira local (SAAD, 2003).

#### **4.3. POPULAÇÃO E COBERTURA DE SANEAMENTO**

As empresas Águas de Juturnaíba e Prolagos, ambas possuem atuação no setor de abastecimento de água e coleta e tratamento de esgoto. A empresa Águas de Juturnaíba tem como área de concessão os municípios de Saquarema e Araruama. A Prolagos atende os municípios de Iguaba Grande, São Pedro da Aldeia, Arraial do Cabo e Cabo Frio, municípios do entorno da Lagoa de Araruama. Ambas começaram a operar em 1998, substituindo a Cedae (Companhia Estadual de Águas e Esgotos). Fora esses sistemas, na bacia há sistemas individuais ou coletivos de fossas sépticas e filtros anaeróbicos seguidos, nem sempre, de sumidouros ligados com frequência às redes de águas pluviais. Além disso, alguns condomínios possuem estações de lodo ativado que funcionam de modo incipiente. Nas áreas onde não possui saneamento, os efluentes são lançados diretamente na rede pluvial ou nas drenagens naturais (BIDEGAIN; BIZERRIL, 2002).

A região do entorno da laguna apresenta uma população fixa próxima de 400 mil habitantes, que se multiplica por cinco em épocas de alta temporada, o verão (dezembro a março) de acordo com a PROLAGOS (2015). De acordo com o site da PROLAGOS e Águas de Juturnaíba, o esgoto coletado nas residências é tratado antes de ser lançado na laguna (JUTURNAÍBA, 2015; PROLAGOS, 2015), e parte deste esgoto recebe tratamento terciário. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, em 2013 os índices de coleta e tratamento de esgoto nestes municípios variavam entre 90 e 100% (SNIS, 2014).

Parte da água captada na represa de Juturnaíba pelas empresas de saneamento e distribuída à população da bacia tem como destino final a laguna de Araruama, onde chega sob a forma de esgoto e águas servidas. O Grupo Executivo de Saneamento do Consórcio Ambiental Lagos - São João, avalia que a carga de esgotos que chega na laguna, na baixa temporada seja em torno de 500 L/s e que em torno de 60% desta carga esteja concentrada no rio Mataruna (Araruama) e nos canais do Mossoró (São Pedro da Aldeia), Siqueira e Excelsior (Cabo Frio). No período de veraneio, a estimativa é de que a carga atinja algo em torno de 1.000 L/s (GAVA, 2008).

Para tratar o esgoto de cinco municípios, a PROLAGOS possui oito ETEs (Estações de Tratamento de Esgoto): duas em Cabo Frio (localizada na Praia do Siqueira e Jardim Esperança), uma em São Pedro da Aldeia, uma em Búzios, duas em Arraial do Cabo, uma em Iguaba Grande e uma em Araruama. Juntas, as estações tratam mais de 70 milhões de litros de esgoto por dia (ou seja, mais de 800 litros de esgoto por segundo). Segundo a PROLAGOS, apenas duas das estações de tratamento de esgoto operam com tratamento terciário, que realiza a devida remoção de fósforo e nitrogênio. A PROLAGOS também tem unidades com tratamento primário com desinfecção e tratamento secundário (PROLAGOS, 2015).

O crescimento populacional às margens da laguna foi sempre maior que os investimentos no setor de infraestrutura, principalmente no que diz respeito ao saneamento. O principal fator que comprometeu a qualidade da laguna e de seus rios afluentes foi o lançamento desenfreado de esgotos *in natura* ao longo de muitos anos. A interação da comunidade com os problemas ambientais da laguna depende da sua percepção da importância deste ecossistema para sua vida cotidiana, pois seu estado de poluição atual compromete a qualidade de vida das populações que vivem em seu entorno, como a comunidade de pescadores. Devido a isso, é importante principalmente a iniciativa do Estado e de empresas no investimento para melhorar a qualidade do saneamento básico para reverter o atual quadro de degradação ambiental da laguna.

#### 4.4. IMPACTOS E MEDIDAS DE MITIGAÇÃO

Com o aumento da população dos municípios às margens dos rios que deságuam na laguna, estes passaram a carrear uma grande carga de esgotos domésticos não devidamente tratado, o que torna suas águas em determinados pontos com coloração escura e cheiro desagradável, prejudicando a população local (BIDEGAIN; BIZERRIL, 2002; MENDES; SOUZA; SILVA, 2016). Com exceção de poucas estações de tratamento de esgoto, as

demais não são capazes de eliminar parte dos nutrientes como nitratos e fosfatos com seus processos, e isso acaba hipernutrendo o sistema lagunar que cria uma condição de eutrofização, gerando proliferações exageradas de algas, um consumo muito elevado de oxigênio e ocasiona a mortandade de peixes e de outros organismos, levando a desequilíbrios ambientais na laguna e grandes problemas sociais e econômicos para população da região (SOUZA et al., 2003).

Com as mudanças nos processos tróficos ocorridos na laguna ocasionados pelo aumento populacional a partir da década de 1970, esta deixou de ser oligotrófica, com águas claras, e se tornou hipertrófica, com coloração escura. Com a intensificação do processo de eutrofização, passou a ocorrer eventos de mortandes de peixes, os maiores deles foram nos anos de 2009 e 2011, e até hoje é possível observar peixes mortos em determinaods pontos da laguna, um fenômeno raramente observado anteriormente, afetando assim atividades econômicas importantes como a pesca e turismo da região (WASSERMAN, 2017).

O serviço de tratamento de esgoto só passou a ser obrigatório a partir de 2001 para a PROLAGOS e a partir de 2006 para a empresa Águas de Juturnaíba. A partir do momento em que ampliou-se o abastecimento de água nas cidades, houve o aumento da produção de esgotos lançados nas águas pluviais que ao atingir a laguna estimulou o crescimento excessivo de algas, causou um cheiro desagradável, aumentou a turbidez da água e diminuiu sua salinidade, ocasionando um aumento da reprodução de microorganismos (PAZ; LOPES, 2015).

Embora o esgoto lançado passe por tratamento biológico e físico-químico, que retiram parte dos nutrientes presentes, o percentual retirado é insuficiente para manter a qualidade do efluente com as características desejáveis para introdução neste corpo hídrico. Uma vez que o balanço hídrico é negativo, em tese não há renovação de águas, e estes nutrientes tendem a se acumular no interior da laguna (WASSERMAN, 2006). Foi realizado um estudo na laguna em 2014, em que foi identificada a presença da microalga da espécie *Prorocentrum sp.* que produz toxinas que são absorvidas, principalmente, por moluscos que, se consumida pela população humana pode acarretar diarreia e vômito (PAZ; LOPES, 2015; WASSERMAN, 2017).

Com o propósito ampliar a captação e o tratamento dos esgotos foi feita a repactuação dos contratos de concessão, prevendo a instalação de estações de tratamento e sistemas coletores. Todos esses fatos não puderam evitar a favelização às margens da laguna, levando também à ocupação das salinas, ao aumento dos despejos de efluentes, aos

aterros e à construção de *decks* e marinas. Esse processo tem sido acelerado em toda região, de forma que os serviços públicos não conseguem atender à demanda e evitar uma ocupação desordenada e predatória (MENDES et al., 2016).

Estudos apontam que, apesar de tudo, a quantidade de nutrientes lançados pelas estações de tratamento na laguna, pode não ser tão relevante assim no processo de eutrofização. Na realidade, a degradação da laguna parece estar no acúmulo de nutrientes nos sedimentos ao longo de muitos anos, gerando altas concentrações e o consequente enriquecimento de suas águas resultante do processo de remobilização (WASSERMAN, 2017).

Uma solução proposta para o problema ambiental da laguna é a abertura de canais ligando a laguna com o mar. A ideia é que ao abrir o canal, a taxa de renovação das águas irá aumentar e assim, uma melhora na qualidade das águas é esperada. No entanto, estudos mostram que há algumas restrições a esta proposta (AZEVEDO, 2005). A abertura de um novo canal, pode resultar em um aumento da taxa de difusão de nutrientes dos sedimentos para a coluna d'água, devido ao aumento do gradiente de concentração água renovada-sedimento, que vai se atenuando com o tempo, à medida que os nutrientes vão sendo retirados dos sedimentos, e esta vai se depurando pela maior taxa de renovação. Uma questão importante a ser pesquisada é saber em quanto tempo este gradiente de concentração desapareceria (WASSERMAN, 2006).

De acordo com Kjerfve *et al.* (1996), a dragagem de um segundo canal para o mar à laguna de Araruama poderá acelerar a redução da salinidade, no entanto, a taxa de troca de água não vai ser significativa. Ao mesmo tempo, isso vai eliminar a capacidade de tamponamento oferecida pelo ambiente hipersalino, e, portanto, pode potencialmente causar diminuição da qualidade da água. Assim, o estoque de nutrientes nos sedimentos estaria relacionado com o impacto do aumento da abertura das ligações com o mar. Na Avaliação de Impacto Ambiental para a construção de uma conexão com o mar em Saquarema, Wasserman (2000) observou que a intensificação da troca de água entre a laguna e o mar promoveu a intensificação da remobilização (difusão) de nutrientes dos sedimentos, devido ao gradiente mais intenso entre o sedimento e a coluna d'água (AZEVEDO, 2005). Após a abertura do canal, o tempo necessário para melhoria na qualidade da água depende do estoque de nutrientes nos sedimentos e do potencial de transferência desses nutrientes para a coluna d'água.

A dimensão da degradação ambiental da região e os procedimentos para sua recuperação ainda estão sendo estudados. Embora existam numerosos estudos realizados

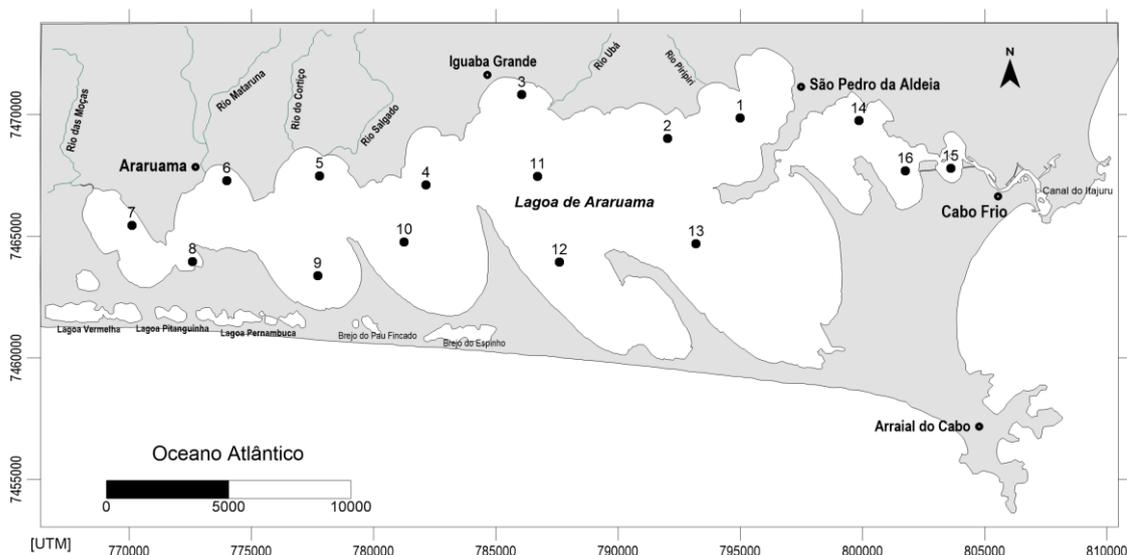
na região, a maioria tem fundo acadêmico e aborda aspectos específicos da degradação. Não existem ainda esforços no sentido de associar o conhecimento acadêmico à resolução dos problemas relatados pela população usuária da laguna, significando que pouco do vasto conhecimento existente sobre a região foi efetivamente utilizado nos programas de gerenciamento (WASSERMAN, 2006).

## 5. METODOLOGIA

As análises laboratoriais deste trabalho foram realizadas no Laboratório da Rede UFF de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (REMADS), no Departamento de Geociências na Universidade Federal Fluminense.

### 5.1. POSICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

Antes de ir ao campo, foram escolhidas as estações de coleta das amostras e estas foram georreferenciadas no programa Google Earth. Em seguida as coordenadas foram exportadas para o receptor GPS que foi utilizado durante a amostragem no campo. Os pontos de coleta foram escolhidos de forma que abrangesse a laguna como um todo. Foram escolhidas 16 estações de amostragem, demonstradas na Figura 6.



**Figura 6.** Localização das estações de coleta de sedimentos superficiais na Lagoa de Araruama.

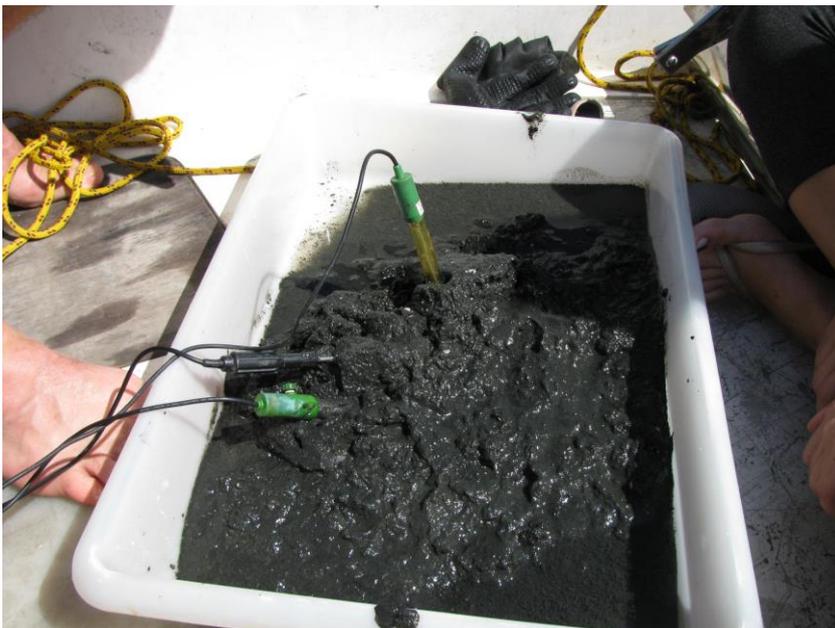
### 5.2. COLETA DE AMOSTRAS

Em Agosto do ano 2014, as amostras (de 200 a 400 g de sedimento úmido) foram coletadas, com auxílio de um busca-fundo do tipo *Van-veen* (Figura 7), diretamente de uma

embarcação que circulou pela laguna de Araruama nas estações determinadas, e armazenados em embalagens ziplock. Ainda no campo, uma alíquota das amostras foi centrifugada, pela centrífuga da marca Celm, modelo LS-3 plus, a rotação de 3000 rpm, para a separação da água intersticial, que foi armazenada em tubo Falcon de 50 ml, da marca MDI. A profundidade das estações foram medidas através de um Disco de Secchi. Foram medidas *in situ*, através de eletrodos, da marca Hanna Instruments (Figura 8), as características físico-químicas do sedimento como pH, Eh e temperatura. No laboratório, as amostras foram conservadas congeladas em freezer comum.



**Figura 7.** Busca-fundo, do tipo *Van-veen* utilizado para a coleta das amostras.



**Figura 8.** Ilustração da medida, em campo da temperatura, pH e Eh dos sedimentos.

### 5.3. LAVAGEM E DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAL

A vidraria utilizada para coleta foi lavada com Detertec e rinsada abundantemente com água da torneira e depois com água destilada comum. Em seguida, o material foi colocado em um banho de Detertec (5%) por 1 hora e posteriormente transferido para banho de HCl 10 % (v/v) por um período de 24 a 72 horas, para eliminar qualquer forma de fósforo que pudesse interferir nos resultados. Ao sair do banho ácido a vidraria foi rinsada de 3 a 4 vezes com água destilada e levada para a estufa à 50°C para secagem completa do material.

### 5.4. DETERMINAÇÃO DE FOSFATO ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Todos os métodos para a análise do fosfato inorgânico são baseados na reação de íons ortofosfatos em meio ácido com o reagente molibdato de amônio, formando complexo fosfomolibdato, que é reduzido com ácido ascórbico, numa reação catalisada pelo antimônio tartarato de potássio, formando um composto de coloração azul, que então é medido por espectrofotometria a 880 nm. A leitura de absorvância dos extratos obtidos foi realizada no espectrofotômetro KASUAKI, modelo Lambda 25 UV/ VIS, segundo o procedimento descrito por GRASSHOFF; EHRHARDT; KREMLING (1983).

### 5.5. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE FÓSFORO

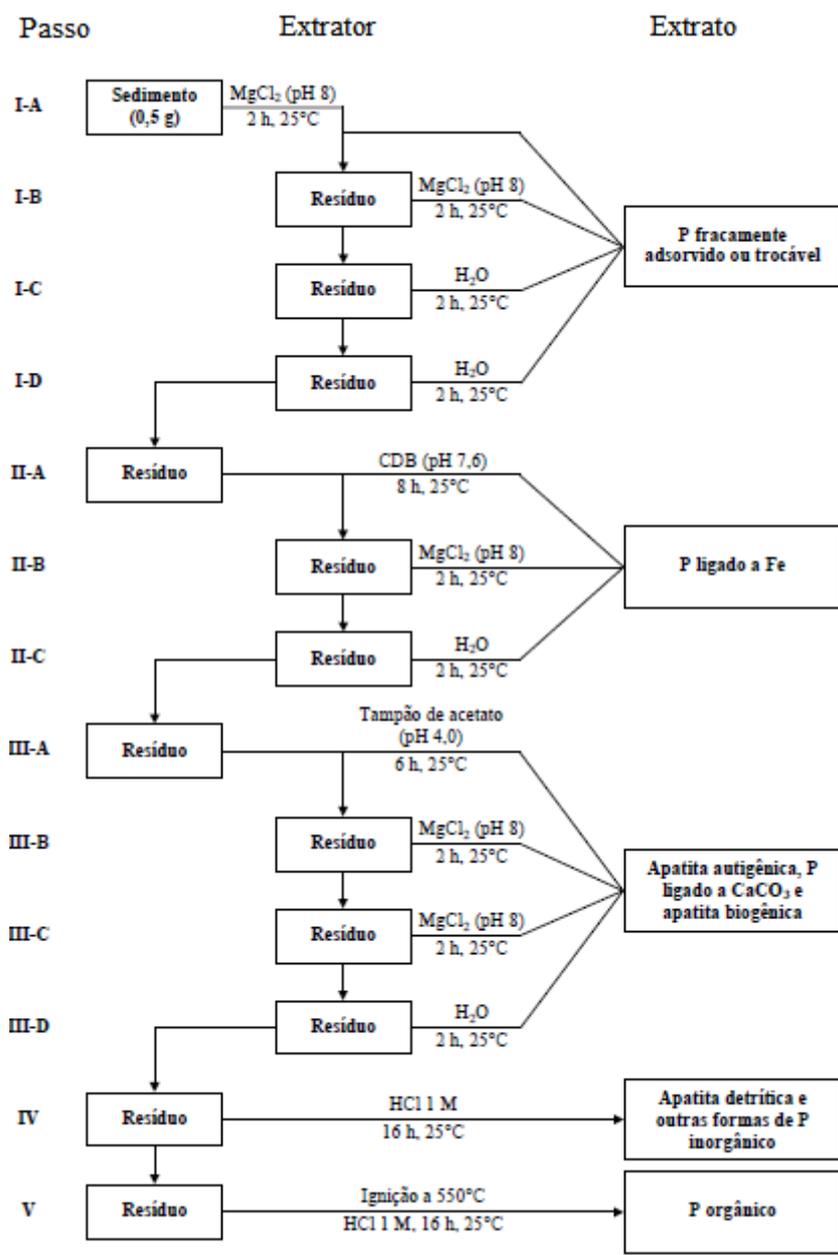
Para a extração das espécies do fósforo, foi utilizada a metodologia descrita por RUTTENBERG (1992), que consiste em uma extração sequencial, denominada de método SEDEX. A aplicação deste método permite extrair as seguintes frações do fósforo: o fósforo biodisponível ou fracamente adsorvido (P-fa), o fósforo ligado aos oxihidróxidos de ferro (P-fe), o fósforo ligado à apatita biogênica, apatita autigênica e ao carbonato de cálcio (P-aut), o fósforo ligado à apatita detrítica (P-det) e fósforo orgânico (P-org), a partir do emprego de diferentes extratores para cada fração. O esquema do método SEDEX é representado na Figura 9.

Para estimar a reprodutibilidade das análises foi calculada a diferença percentual relativa entre as duplicatas das mesmas amostras. A diferença de percentual relativa da reprodutibilidade observada foi menor que 8% em todas as amostras.

O mesmo procedimento da extração sequencial foi realizado no material de referência certificado “NIST” (Nacional Institute of Standards and Technology, Estuarine

Sediment- 1646a) para avaliar a eficiência do método utilizado para a extração de fósforo, apresentado na tabela 1, no Apêndice.

Os detalhes experimentais para a extração das frações de fósforo sedimentar foram descritos por DIAS (2006), Anexo 1.



**Figura 9.** Esquema do método de extração sequencial SEDEX em sedimentos. Fonte: RUTTENBERG (1992).

## 5.6. VARIÁVEIS ACESSÓRIAS

### 5.6.1. Granulometria

A análise granulométrica de finos foi realizada inicialmente, em amostras úmidas após adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Em seguida, foi adicionado uma solução de hexametáfosfato de sódio (Na<sub>16</sub>P<sub>14</sub>O<sub>43</sub>-40 g L<sup>-1</sup>) para dispersar as partículas. A análise foi feita no granulômetro a laser MASTERSIZER 2000, da Malvern Instrument.

Para análise granulométrica de areia foi realizado o mesmo procedimento e secagem total das amostras em estufa. A leitura foi feita no granulômetro a laser CAMSIZER P4. Os parâmetros estatísticos foram calculados através do software GRADSTAT desenvolvido por BLOTT; PYE (2001), que tem como base de operação o Microsoft Excel para o sistema operacional Windows. Os valores das porcentagens granulométricas se encontram na tabela 2, no Apêndice.

### 5.6.2. Porosidade

O valor da porosidade ( $\emptyset$ ), em porcentagem, para cada estação amostral foi calculado com base nos teores de água dos sedimentos, obtidos através de secagem em estufa a 50°C até peso constante, através da seguinte equação proposta por RAVICHANDRAN; BASKARAN; SANTSCHI (1996):

$$\emptyset (\%) = \frac{fw}{fw + (1 - fw)pw/ps} 100$$

Onde:

$\emptyset$  = porosidade;

fw = percentual de peso de água;

ps = densidade das partículas do sedimento;

pw = densidade da água intersticial;

Dry wt. = peso da amostra de sedimento seca;

Wet wt. = peso da amostra de sedimento úmida.

Sendo o parâmetro  $fw$  dado pela seguinte equação:

$$fw = 1 - \frac{\text{dry wt.}}{\text{wet wt.}}$$

### 5.6.3. Determinação de Carbono Orgânico Total

Para quantificação de Carbono Orgânico Total, as amostras foram secas e maceradas. O procedimento consiste na combustão a 950 °C sob atmosfera pura de oxigênio sendo os produtos transportados para um detector infravermelho que mede as concentrações de

dióxido de carbono. O procedimento foi realizado na EMBRAPA-solos, Jardim Botânico (RJ, Brasil).

#### **5.6.4. Determinação de Matéria Orgânica**

A porcentagem de Matéria Orgânica (MO) foi definida a partir dos valores de Carbono Orgânico Total (COT), de acordo com a equação proposta pela EMBRAPA:

$$\text{Matéria Orgânica (\%)} = \text{Carbono Orgânico (\%)} \times 1,724 \text{ (EMBRAPA, 1997)}$$

#### **5.6.5. Determinação de Carbonato de Cálcio**

Para determinação do teor de carbonato de cálcio, aproximadamente 1,0 g de amostra de sedimento seco foi colocado em um tubo de centrífuga e pesado em uma balança analítica. Cerca de 10 mL de ácido clorídrico (1 M) foram adicionados ao tubo com a finalidade de remover todo o carbono inorgânico da amostra (presente na forma de carbonato de cálcio). O tubo foi agitado periodicamente ao longo de 24 horas. A seguir a amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante foi retirado. A amostra descarbonatada foi lavada com água destilada para remoção de resíduos de ácido clorídrico e cloreto de cálcio. Após centrifugação, o sobrenadante foi retirado e a amostra seca em estufa a 50 °C até atingir peso constante. Por fim, o teor de carbonato de cálcio na amostra foi calculado através da diferença de peso antes e depois da descarbonatação (VIEIRA-CAMPOS; COSTA; YOGUI, 2017).

### **5.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Para análise estatística foi utilizado o programa Statistica 7.0 da Statsoft para realização da correlação de Spearman para elaboração de tabelas e avaliar o nível de significância em  $p < 0,05$  e  $p < 0,1$  das diferentes frações de fósforo com as variáveis medidas (tabelas 3 e 4, no apêndice). A análise desta correlação é importante para avaliar os parâmetros que apresentaram uma maior associação com as concentrações das frações do fósforo nos sedimentos da laguna de Araruama.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

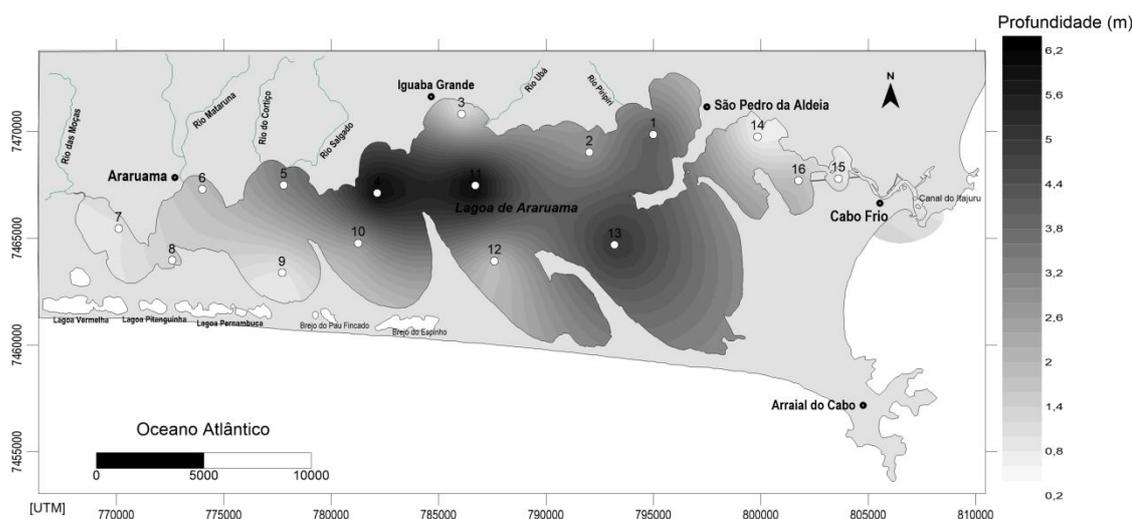
Nos resultados e discussão serão apresentados inicialmente os parâmetros físico-químicos dos sedimentos, e na sequência serão consideradas as concentrações das frações geoquímicas do fósforo ao longo das estações de amostragem da laguna de Araruama, bem

como o tratamento estatístico destes resultados.

## 6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SEDIMENTOS

### 6.1.1. Profundidade

A laguna de Araruama apresentou diferentes profundidades. No momento da coleta das amostras, apresentou profundidades máximas de 6,8 m e 6,6 m nas estações 11 e 4, respectivamente. A profundidades mínimas foram de 0,6 m e 0,9 m nas estações 14 e 9, respectivamente (Figura 10).

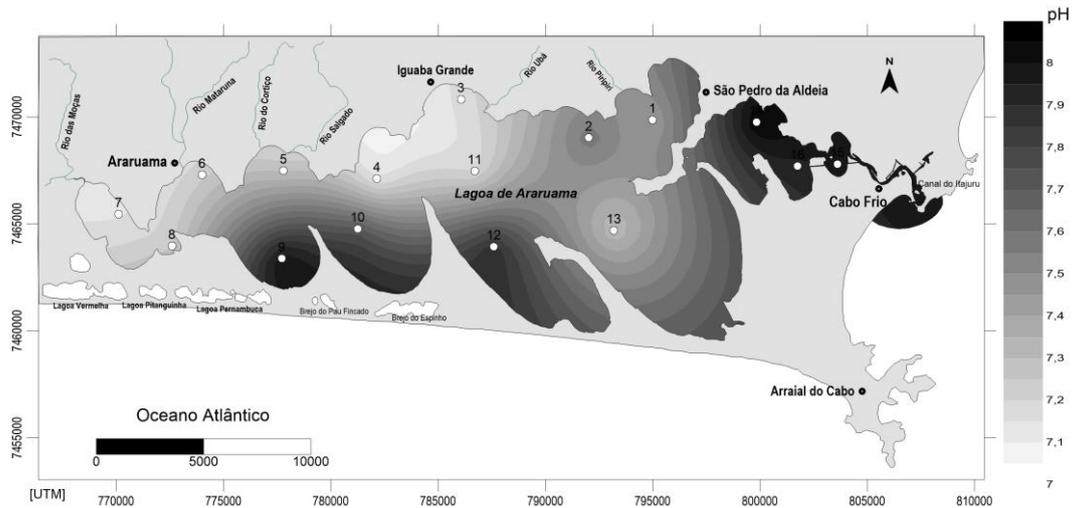


**Figura 10.** Representação da distribuição de profundidade das estações de coleta na Laguna de Araruama em Agosto de 2014.

A profundidade é um fator importante a se considerar, pois como a região, na maior parte do tempo, está submetida a ventos fortes, e nas regiões mais rasas, pode ocorrer uma mistura maior dos sedimentos superficiais com a coluna d'água, e assim, modificar a dinâmica de nutrientes como o fósforo na laguna.

### 6.1.2. Potencial Hidrogeniônico (pH)

A laguna de Araruama é considerada hipersalina, fazendo com que seu poder de tamponamento seja elevado, ou seja, há uma elevada capacidade de controle do potencial hidrogeniônico (pH) da água, espera-se um pH próximo ao da água do mar, levemente básico ou com pequena variação (WASSERMAN, 2006). Na maior parte da laguna, o pH se apresentou levemente alcalino, acima de 7,11; e nas estações 3, 4, 7 e 11 apresentou valores próximos a neutralidade. As estações 9, 12, 14, 15 e 16 apresentaram pH 8 (Figura 11).

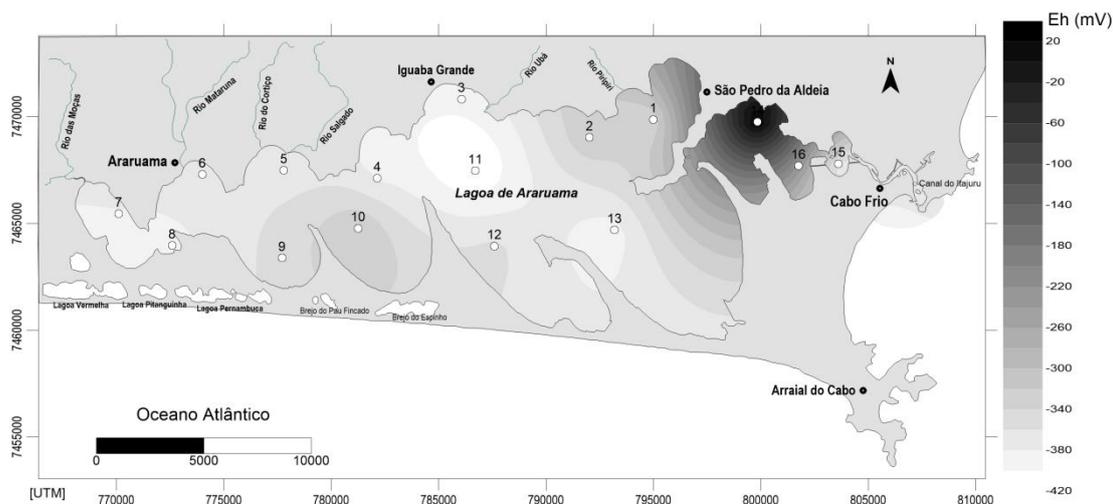


**Figura 11.** Representação dos valores do pH dos sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

Nas regiões onde o pH é menor, há maior aporte dos rios afluentes, como o Rio das Moças e o Rio Mataruna, conseqüentemente apresentam maior aporte de contaminação antrópica na costa norte e oeste da lagoa. As estações 9 e 14, que apresentaram os maiores valores de pH, também são as estações mais rasas.

### 6.1.3. Potencial de Oxi-redução (Eh)

Os valores do potencial de oxi-redução (Eh) ao longo da lagoa se apresentaram bastante negativos, ou seja, características redutoras nos sedimentos de superfície (Figura 12). Os valores mais negativos foram encontrados nas estações 3, 11 e 13 (-395 V, -426 V e -391V, respectivamente), sendo que apenas a estação 14 apresentou um valor positivo de 56 V. Estas condições redutoras apresentadas nos sedimentos podem ser explicadas pelo despejo de esgotos não tratados diretamente na lagoa por muitos anos, e esse acúmulo orgânico em sedimentos favorece condições sub-óxicas no fundo.



**Figura 12.** Representação dos valores do Eh medidos dos sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

Ambientes com características redutoras apresentam abundância de ácidos orgânicos e assim, pode possuir alguma influencia secundária no controle do pH (WASSERMAN, 2006). Além disso, a estação 14 é a mais rasa das estações, que devido ao efeito dos ventos, pode ocorrer um movimento de advecção das correntes superficiais e promover uma mistura da águas superficiais mais oxidantes com uma água mais restrita entre os grãos dos sedimentos. Isto pode explicar sua característica oxidante, apesar de apresentar o maior valor de pH (pH=8,08). O Eh apresenta uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva ( $r = 0,73$ ) com o pH, que pode ser explicado pela influência das águas oceânicas, mais oxigenadas e alcalinas, que as águas da Lagoa.

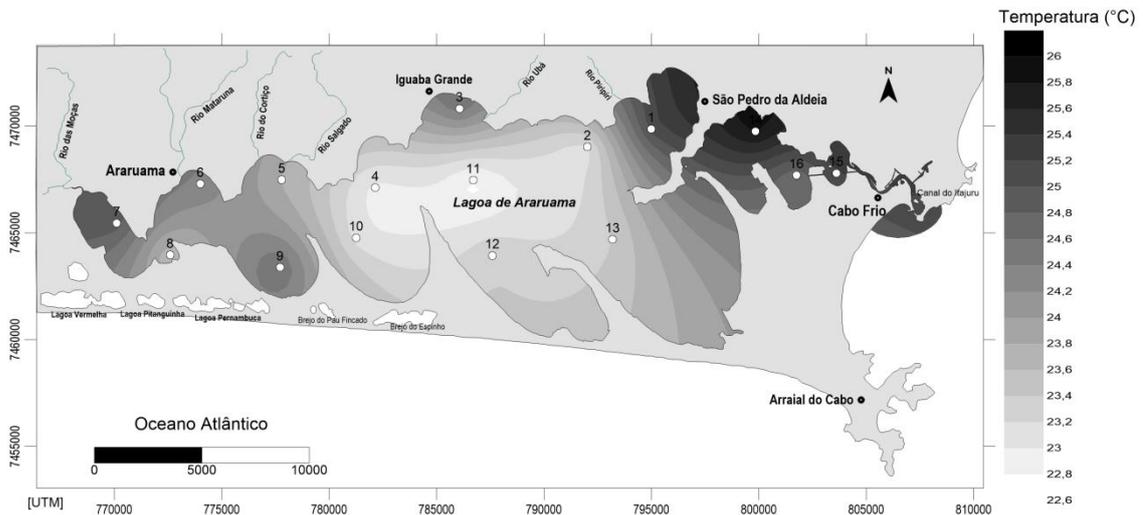
O Eh pode influenciar na dinâmica dos nutrientes, condições anóxicas podem ser responsáveis pelas situações onde a remobilização dos sedimentos leva à remineralização dos nutrientes para a coluna d'água, intensificando a produção primária. Neste mesmo processo, pode ocorrer um alto consumo de oxigênio na coluna d'água, provocando anoxias severas, às vezes responsáveis por mortandades de peixes (WASSERMAN, 2006).

ESTEVES (1998) afirma que a condição redox da água intersticial afeta fortemente a dinâmica do fósforo no sedimento. Assim, uma região de fundo, com temperaturas mais frias e características oxidantes, o fosfato estaria precipitado, enquanto em regiões de fundo com condições redutoras, o fosfato seria liberado para a coluna d'água.

Um estudo demonstrou que devido à alta descarga de nutrientes de diferentes fontes, principalmente durante o verão, a água do fundo se torna anóxica, principalmente durante o verão, aumentando a liberação de fósforo dos sedimentos (BERBEL et al., 2015).

### 6.1.4. Temperatura

A temperatura nos sedimentos, no momento da coleta ao longo da laguna, se apresentou relativamente homogênea, com uma pequena variação entre 22 a 25 °C (Figura 13).



**Figura 13.** Representação da variação da temperatura dos sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

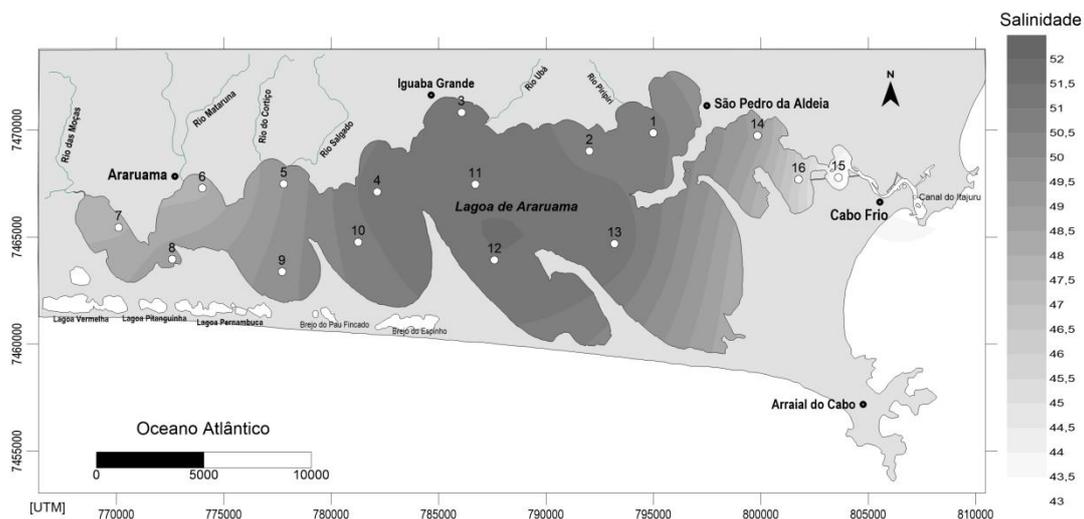
Observa-se que as maiores temperaturas foram medidas próximas às margens da laguna, que são os locais onde há maior densidade demográfica, mas também onde as profundidades são menores. Isso corrobora a correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e inversa ( $r = -0,7$ ) da temperatura com a profundidade. Nestes locais as trocas entre as águas superficiais e as de fundo são facilitadas e as temperaturas tendem a serem maiores. As menores temperaturas foram observadas nas regiões mais profundas da laguna. Temperaturas relativamente mais altas também foram observadas próximas a entrada do canal de Itajuru. A temperatura apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e inversa ( $r = -0,65$ ) com a salinidade, ou seja, nas estações onde a temperatura é maior, a salinidade apresentou os menores teores na laguna.

MONTENEGRO; GUIMARÃES; WASSERMAN (2018) avaliaram perfis de salinidade e temperatura em uma seleção de estações na laguna de Araruama e os resultados indicaram uma diferença de um a três graus Célcus da superfície para o fundo, que pode ser atribuída ao aquecimento solar das águas de superfície. Isso foi observado principalmente em regiões que apresentam mais que 5 m de profundidade. O estudo demonstrou que há uma estratificação térmica, ou seja, redução de mistura de água na maior parte da laguna. Esta configuração de estratificação vertical de temperatura demonstrada pode afetar a dinâmica de fosfato presente nos sedimentos, podendo diminuir

as trocas de fósforo dos sedimentos para a coluna d'água.

### 6.1.5. Salinidade

A salinidade ao longo da laguna, no momento da coleta, se demonstrou constante em torno de 52 (Figura 14). As estações 15 e 16, com as salinidades mais baixas de 43 e 46, respectivamente, são estações que se localizam na abertura do canal de Itajuru e recebem águas vindas do mar que apresentam menor salinidade, em relação à da laguna. As estações 6 e 7, ambas com salinidade 48, são estações que recebem aportes de água doce vindas dos efluentes dos rios que deságuam naquela região, como o rio das Moças e o rio Mataruna. As maiores salinidades se encontraram na parte mais central da laguna, nas estações 3, 4, 11, 12 e 13, com salinidade de 52.



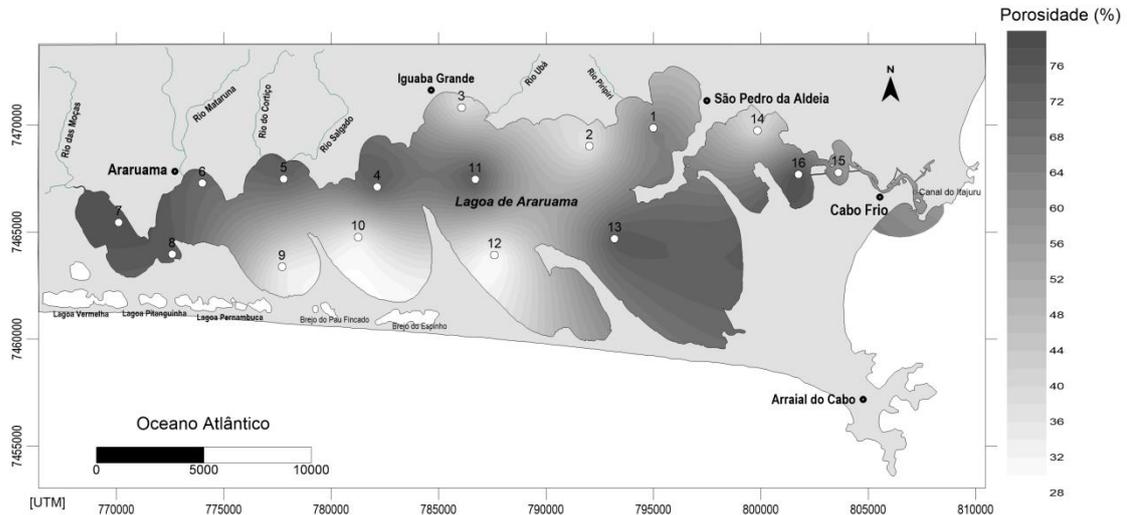
**Figura 14.** Distribuição da Salinidade da água intersticial da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.

Existe uma variação horizontal na salinidade, onde as estações localizadas próximas ao canal de Itajuru apresentam valores abaixo de 50. Da mesma forma, as estações mais a oeste, que recebem importantes aportes de água doce, também apresentam valores abaixo de 50. Todo o restante da laguna apresentou concentrações em torno de 51 e 52, valores que corroboram outros estudos feitos na região (BIDEGAIN; BIZERRIL, 2002; GAVA, 2008; GOMES, 2009; GUERRA, 2008; MELLO, 2007).

A salinidade é um parâmetro muito importante, pois pode ter forte influência nos procesos de difusão e afetar diretamente as concentrações de nutrientes na água intersticial. Períodos de baixa salinidade, em ecossistemas hipersalinos, têm sido associados a mudanças no estado trófico do ecossistema (de oligotrófico a meso-eutrófico) e no florescimento de algas (MOREIRA-TURCQ, 2000).

### 6.1.6. Porosidade

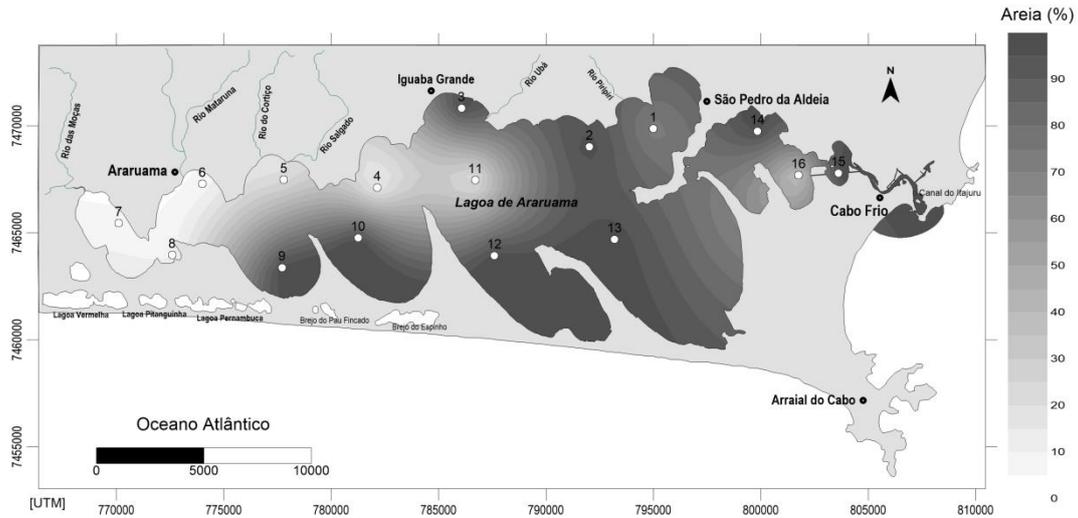
Os valores de porosidade variaram de 31% na estação 10 e 81% na estação 16 (Figura 15). A laguna, de modo geral, apresentou alto percentual de porosidade nos sedimentos, exceto na região sul.



**Figura 15.** Distribuição da porosidade nos sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

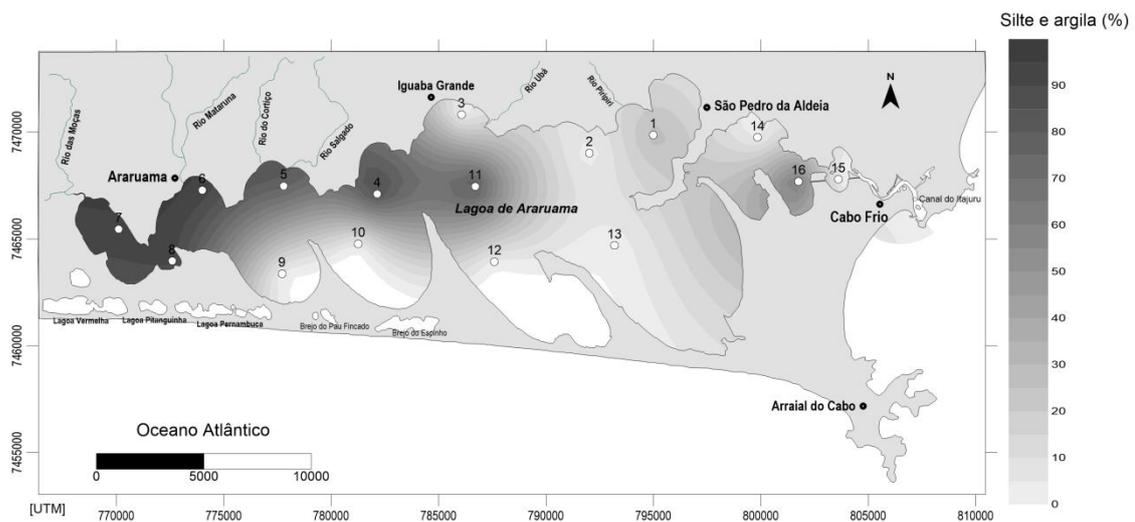
## 6.2. GRANULOMETRIA

Ao observar os mapas da análise granulométrica (Figuras 16 e 17), pode-se verificar havia uma predominância de sedimentos arenosos na laguna, no momento da coleta. Sedimentos arenosos, como areia e cascalho, que são grãos que possuem diâmetro acima de  $63 \mu\text{m}$ , foram observados nas porções norte e sul da região central e na região leste da laguna, nas estações 2, 3, 9, 10, 12, 13, 14, e 15 com 100% de sedimentos arenosos (Figura 16). A verificação visual destes sedimentos indicou a presença de grande quantidade de conchas, e não de cascalhos propriamente dito.



**Figura 16.** Representação da granulometria do tipo areia nos sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

Sedimentos finos, como silte e argila, que são grãos que possuem diâmetro abaixo de 63  $\mu\text{m}$ , foram observados na porção central e oeste, nas estações 4, 5, 6, 7, 8 e 11, com mais de 80% de sedimentos finos (Figura 17). Estes sedimentos concentrados ao oeste, são descarregados pelos rios que deságuam nesta região da laguna..



**Figura 17.** Representação da granulometria do tipo silte e argila nos sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

A porção oeste da laguna e nas estações mais profundas na parte central da laguna, que além de conter sedimentos finos, é uma região com baixa hidrodinâmica (menos correntes), potencial redox redutor e por isso comporta áreas de acumulação de material fino autóctone. Os sedimentos finos da laguna apresentaram visualmente uma coloração cinza escura, em sua maioria, indicando sedimentos com características redutoras, pois sedimentos oxidados geralmente possuem uma coloração marron (BORGES, 2006).

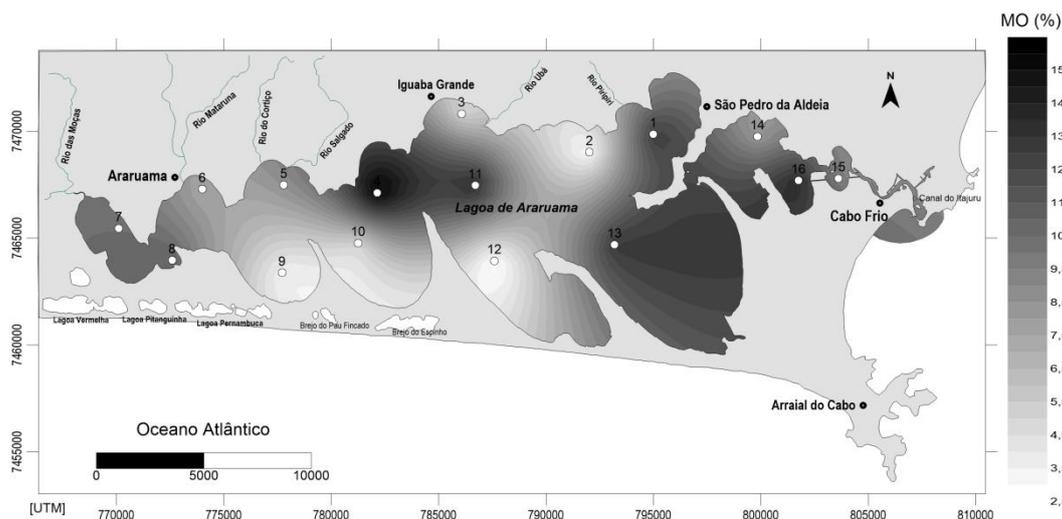
A predominância de sedimentos arenosos na laguna, pode influenciar nos níveis de fósforo nos sedimentos, devido à baixa afinidade do fósforo por este tipo de sedimento (RUTTENBERG, 1992). Sabe-se que partículas finas agem como uma armadilha de retenção de fósforo, devido à sua maior área superficial, portanto, maior porosidade (MÁRQUEZ et al., 2014).

O pH apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e inversa ( $r = -0,67$ ) com os sedimentos finos, indicando que onde há maior concentração de silte e argila, há um pH mais neutro (pH 7), condições que fazem que a adsorção do fósforo nesse tipo de sedimento seja reduzida. Isto está relacionado com a influência marinha sobre a água da laguna, indicando que quanto mais próximo do oceano, o pH é mais alcalino e apresenta sedimentos mais arenosos, com menor poder de adsorção de fósforo. A porosidade apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) com a granulometria silte e argila ( $r = 0,68$ ), e inversa com a granulometria areia ( $r = -0,68$ ).

O processo de adsorção de fosfato às argilas é considerado importante em águas continentais tropicais, pelo fato da maioria desses corpos hídricos receberem consideráveis aportes de sedimentos finos de suas bacias de drenagem, como ocorre na laguna de Araruama. Estas argilas ao atingirem os ecossistemas aquáticos podem, dependendo das condições físico-químicas do meio, precipitar grandes quantidades de fosfato, reduzindo a concentração deste íon na água (ESTEVEZ, 1998).

### 6.3. MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica representa todas as substâncias orgânicas presentes em uma determinada amostra (MELLO, 2007). Os valores variaram entre 2,2% na estação 12 e 16,8% na estação 4 (Figura 18). Os pontos onde apresentaram as maiores concentrações de matéria orgânica, também foram as regiões em que o pH tende à neutralidade, apesar de não terem apresentado uma correlação significativa.



**Figura 18.** Representação da distribuição da matéria orgânica nos sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

A matéria orgânica apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva ( $r = 0,52$ ) com sedimentos finos e inversa ( $r = -0,52$ ) com sedimentos arenosos, ou seja, os maiores valores estão associados às amostras com maiores porcentagens de sedimentos finos (silte e argila). Este processo também está associado a hidrodinâmica do sistema, que onde há sedimentos mais finos é porque tem uma menor hidrodinâmica e também maior possibilidade de conservação da matéria orgânica.

Maiores concentrações de matéria orgânica foram encontradas em regiões onde há grande aportes de nutrientes para a laguna, próximos aos municípios de Araruama, Iguaba Grande e Cabo Frio. De uma maneira geral, observa-se um certo padrão de espalhamento das concentrações de matéria orgânica em direção ao centro da laguna (ao largo de Iguaba Grande), que está associado aos processos dinâmicos sedimentares. De fato, alguns autores (BIDEGAIN; BIZERRIL, 2002; PAZ; LOPES, 2015) também observaram este padrão de matéria orgânica na laguna, porém em concentrações maiores.

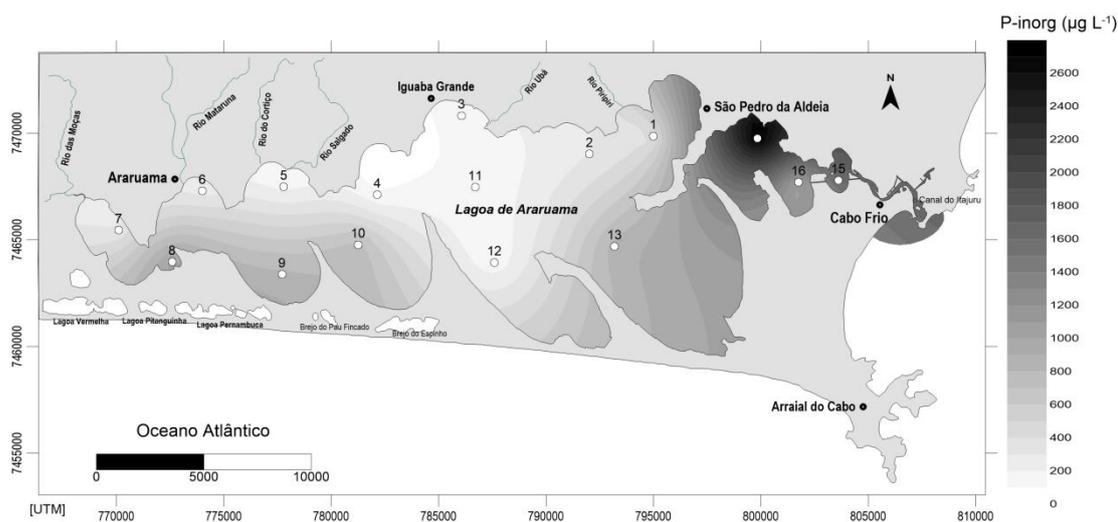
As excreções da fauna bêntica, peixes e zooplâncton, juntamente com a degradação da matéria orgânica, são fatores que também desempenham um papel importante na distribuição das diferentes frações de fósforo no sedimento (MÁRQUEZ et al., 2014).

#### 6.4. CARBONATO DE CÁLCIO ( $\text{CaCO}_3$ )

Em relação aos teores de carbonato de cálcio podemos observar que há maior porcentagem de carbonato de cálcio na região leste da laguna, nas estações 14, 15 e 16, com concentrações 100%, 67% e 68%, respectivamente, que são estações mais próximas do canal de Itajuru. As estações com menores percentuais estão na região oeste e norte da



encontrada na porção leste da laguna, especificamente nas estações 14, 15 e 16, cujas concentrações foram 2915,6  $\mu\text{g/L}$ , 1636,8  $\mu\text{g/L}$  e 1015,7  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Estas estações são as mais próximas ao canal de Itajuru. As menores concentrações foram encontradas nas estações 3 e 4, cujas concentrações foram 98,6 e 43,8; respectivamente, e nas estações 11 e 12, cujas concentrações foram 98,6  $\mu\text{g/L}$  e 73  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente, localizados na porção central da laguna (Figura 20).



**Figura 20.** Representação da distribuição de Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) na água intersticial da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

Estas concentrações elevadas de fosfato na água intersticial, indicam que no período da coleta não havia um intenso consumo deste nutriente, que seria responsável pela produtividade primária nos sedimentos. Em campo, no momento da coleta, nas estações próximas ao canal foi observada uma intensa quantidade de macroalgas na superfície da laguna, indicando que havia uma excessiva produção primária pelágica nesta região. Com este fato, podemos sugerir que com este excesso de macroalgas na superfície, havia uma diminuição de luminosidade nas regiões mais profundas, e conseqüentemente a ausência de produtividade primária nos sedimentos e o enriquecimento das concentrações de fundo deste nutriente, que era considerado limitante nos sedimentos, e parece não estar mais sendo nutriente limitante, pelo menos nas regiões próximas ao canal.

Comportamento semelhante de fósforo inorgânico dissolvido é relatado em diversos trabalhos realizados em sedimentos estuarinos eutrofizados (AQUINO, 2014; BREPOHL, 2000; DIAS, 2006; FRANZEN, 2009).

Dentre os parâmetros analisados, P-inorg apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) moderada e positiva com pH ( $r = 0,62$ ), temperatura ( $r = 0,6$ ) e carbonato de cálcio ( $r = 0,5$ ). Alguns estudos (BOERS, 1991; DIAS, 2006; MÁRQUEZ et al., 2014;

PROTAZIO et al., 2004) demonstraram que quanto maior o pH, na interface sedimento-água, maior será a liberação de fósforos, principalmente em regiões de baixa profundidade, onde há maior temperaturas, como apresenta a estação 14 deste trabalho.

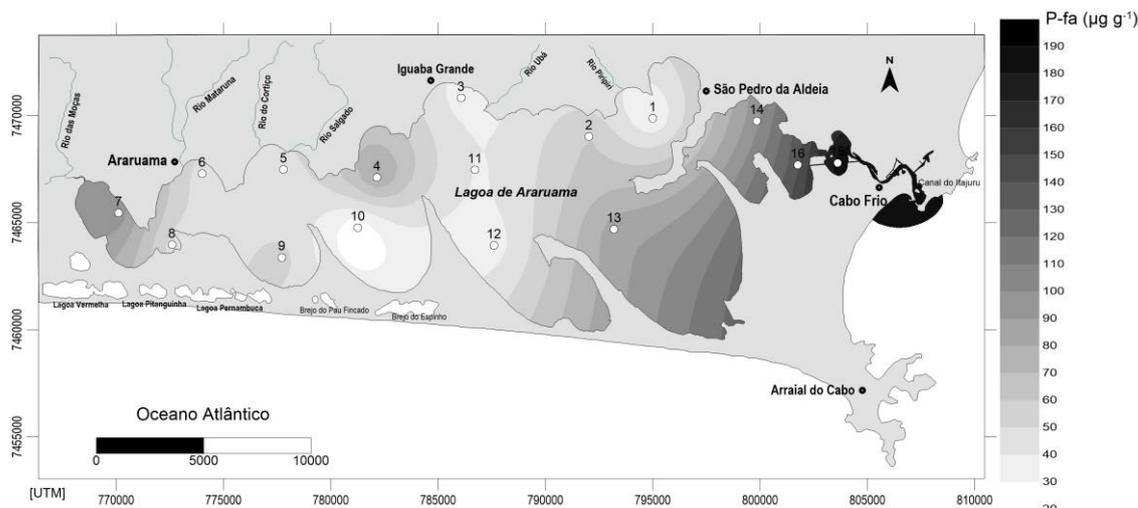
Foram encontradas correlações significativas ( $p < 0,05$ ) e positivas entre o fosfato inorgânico dissolvido e as frações de fósforo P-aut ( $r = 0,57$ ) e P-org ( $r = 0,7$ ), e também para o somatório das frações ( $r = 0,55$ ). A correlação mais forte foi com a fração P-org, podendo indicar a possibilidade de que as altas concentrações de fosfato inorgânico dissolvido, encontradas na água intersticial, resulta da decomposição de matéria orgânica de resíduos domésticos despejados na laguna.

## 6.6. FRACIONAMENTO DE FÓSFORO NOS SEDIMENTOS

A seguir serão apresentados os resultados das concentrações das diferentes frações da extração sequencial do fósforo pelo método SEDEX, proposto por RUTTENBERG (1992), em sedimentos na laguna de Araruama.

### 6.6.1. Fósforo Fracamente Adsorvido (P-fa)

A fração do fósforo trocável ou fracamente adsorvida é uma fração prontamente biodisponível, isto é, uma fração lábil. Esta fase apresentou menores valores na porção central da laguna na estação 1 com concentração de  $23,6 \mu\text{g g}^{-1}$ , e na estação 10 com concentração de  $13,3 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os maiores valores desta fração foram encontrados na extremidade oeste na estação 7 com concentração de  $96,5 \mu\text{g g}^{-1}$  e no extremo leste na estação 15 com concentração de  $190,5 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 21). BREPOHL (2000), afirma que baixas concentrações desta fração são comuns por ter ligação superficial aos sedimentos.



**Figura 21.** Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo fracamente adsorvido em sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

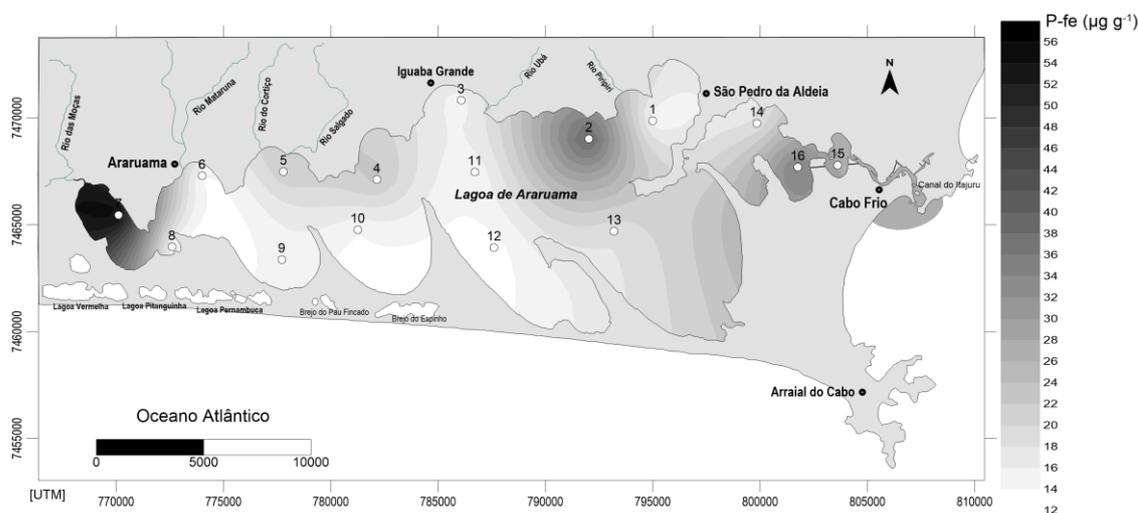
A fração P-fa apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva com as frações de fósforo P-Fe ( $r = 0,79$ ), P-aut ( $r = 0,69$ ), P-org ( $r = 0,63$ ) e com a soma das frações ( $r = 0,82$ ). Dentre os parâmetros observados, a fração P-fa apresentou correlação significativa ( $p < 0,05$ ) inversa com a salinidade ( $r = -0,55$ ), demonstrando que onde há maiores concentrações desta fração nos sedimentos, são regiões de menor salinidade, o que corrobora com alguns estudos, relatando altos níveis de fósforo na fração trocável nos sedimentos sob regiões de baixa salinidade (BERBEL et al., 2015; MÁRQUEZ et al., 2014).

Esta forma de fósforo é bastante móvel nos sistemas estuarinos, em casos de alterações físicas e químicas do ambiente, como mudanças de salinidade, pH e Eh sendo facilmente remobilizada dos sedimentos para a coluna d'água. É importante para indicar a biodisponibilidade do fósforo para assimilação imediata da biota ao longo do sistema, causando aumento de produtividade primária e iniciar processo de eutrofização (SCIGLIANO, 2016). Alguns estudos que realizaram extração sequencial do fósforo encontraram altas concentrações de P-fa em sedimentos, em relação as outras frações, em sistemas estuarinos (AQUINO, 2014; JUN et al., 2008; MÁRQUEZ et al., 2014; NUNES, 2013).

### 6.6.2. Fósforo ligado a Ferro (P-Fe)

A fração de fósforo ligado a ferro apresentou concentrações baixas na maioria das estações (Figura 22). Dentre as estações coletadas, observa-se um acúmulo mais significativo na estação 7, com concentração de  $56,5 \mu\text{g g}^{-1}$  e na estação 2 com

concentração de  $40,3 \mu\text{g g}^{-1}$ , ambas na porção oeste, e na estação 16 com concentração de  $35,6 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os valores mais baixos foram encontrados na porção sul da laguna, nas estações 10 e 12, com concentrações de  $12,9 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $11,83 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 22.** Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo ligado a ferro em sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

A fração de fósforo ligado a ferro é indicada por diversos autores como a fração que corresponde a maior parte do fósforo total, e está intimamente ligada à atividade antropogênica (AQUINO, 2014; FRANZEN, 2009; JUN et al., 2008; PROTAZIO et al., 2004).

As baixas concentrações da fase do fósforo ligado a ferro apontam uma baixa reatividade entre esses compostos na laguna. BREPOHL (2000) defende que concentrações pouco significativas desta fração, devem-se ao fato de que o ferro pode estar chegando no ambiente sob forma pouco reativa, possivelmente como óxidos, depositando-se e não tendo um papel considerável no aprisionamento de fósforo nos sedimentos.

Estudos relatam que em regiões que recebem altas cargas de resíduos industriais, a fração de fósforo ligado a ferro é a forma predominante de fósforo sedimentar (MÁRQUEZ et al., 2014; NUNES, 2013; PROTAZIO et al., 2004), que não é caso da laguna de Araruama, que na maior parte de seus efluentes são de resíduos domésticos.

Esta fração apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva apenas com as frações P-fa ( $r = 0,79$ ), P-org ( $r = 0,52$ ) e com P-t ( $r = 0,6$ ).

A liberação do íon fosfato dos sedimentos depende do estado de oxidação do ferro  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  formam hidróxidos insolúveis que possuem grande capacidade de imobilizar íons fosfatos, enquanto os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são solúveis. No segundo caso, o ferro pode combinar-se com enxofre para formar sulfetos de ferro ( $\text{FeS}$ ) através de uma redução,

progredindo para pirita amorfa ( $\text{FeS}_2$ ). A redução ocorre em ambientes subaquosos anaeróbicos. Com a disponibilidade de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio aquático ocorre conseqüentemente a liberação de fosfato que antes se encontrava ligado ao óxido-hidróxido de ferro (NUNES, 2013).

RIVERA; RODRIGUEZ (2003) explica que a ação dos íons de ferro depende do seu estado de oxidação, que depende da concentração de oxigênio e do pH do meio. Assim, para lagos em que predominam condições de oxidação (Eh positivo) e pH relativamente neutro, a maior parte dos íons de ferro presentes estão na sua forma oxidada e insolúvel ( $\text{Fe}^{3+}$ ), e assim, podem adsorver fosfatos em sua superfície e normalmente encontram-se precipitados nos sedimentos.

Em condições de baixas concentrações de oxigênio nos sedimentos, e sobretudo em anaerobiose, condição esta observada frequentemente em valores de potencial de oxirredução muito negativos, como frequentemente encontradas na parte inferior da coluna d'água, como ocorre na laguna de Araruama, e especialmente quando esta se encontra estratificada termicamente, como também é observado em pequena magnitude em alguns pontos da laguna, o íon ferro encontra-se na forma reduzida ( $\text{Fe}^{2+}$ ), e com isso, não ocorre precipitação de fosfato pelo ferro, permanecendo no estado solúvel (ESTEVES, 1998).

Ou seja, em condições anóxicas dos sedimentos, o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  é reduzido a  $\text{S}^{2-}$ , que se liga ao Fe(II) e precipita, deixando o fósforo, anteriormente ligado ao ferro, livre para se deslocar para a coluna d'água através de difusão (COLLIS, 2006). O que talvez possa explicar as baixas concentrações de P-Fe encontradas neste estudo, é que a região tem uma pluviosidade muito baixa e uma bacia de drenagem pouco extensa, levando a um reduzido processo de intemperismo, mesmo que as rochas da região sejam ricas em ferro, pouco deste ferro nos sedimentos da laguna, que parece ser muito mais controlada por processos sedimentares autigênicos.

Outra observação importante, é o fato de a laguna apresentar sedimentos superficiais com características altamente redutoras, indicando que o fósforo ligado a Fe(II) está liberado e biodisponível para a coluna d'água, já que a laguna apresenta condições físico-químicas favoráveis a esta forma de ferro.

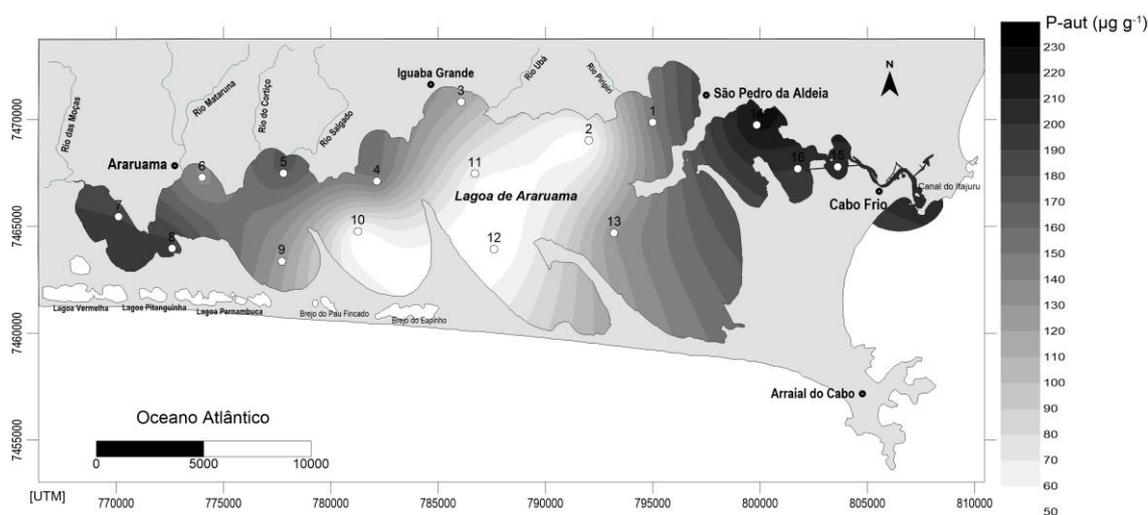
COLLIS (2006) demonstrou que pequenas concentrações de P-fe em sedimentos superficiais indicam que, mesmo em ambientes redutores, a redução de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a sulfeto ( $\text{S}_2$ ) pode haver muitos íons Fe(II) nos sedimentos, o que acabaria facilitando a liberação para a coluna d'água de quantidades significativas de fósforo anteriormente ligadas ao Fe(III).

O fósforo ligado a Fe(II) pode ser liberado para o meio aquoso onde pode ter vários destinos como: ser incorporado pela biota; ligar-se com outros elementos como, por exemplo, metais bivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), ou ser novamente ligado ao  $\text{Fe}^{2+}$  e ser transportado para outros ambientes oxidantes/aeróbios (BORGES, 2006).

### 6.6.3. Fósforo ligado à Apatita Autigênica e Apatita Biogênica (P-aut)

A fração fósforo ligado a apatita autigênica nos sedimentos é composta pela associação do fósforo a carbonatos na forma fluorapatita autigênica e apatita biogênica (SCIGLIANO, 2016).

A fração do fósforo ligado a apatita autigênica e biogênica apresentou as concentrações mais altas de todas as frações de fósforo na laguna (Figura 23). Esta fração apresentou menores valores na porção central da laguna na estação 10 com concentração de  $41,4 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os maiores valores desta fração foram medidos nas extremidades oeste (estação 8, perto do município de Araruama, com concentração de  $195,6 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e leste da laguna. Na estação leste, as estações com as maiores concentrações da laguna foram as estações 14, 15 e 16 com concentrações de  $224,9 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $204,9 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $198,8 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, destacando concentrações significativamente elevadas no canal de Itajuru.



**Figura 23.** Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo ligado a apatita autigênica e biogênica em sedimentos da Laguna de Araruama em Agosto de 2014.

A fração do fósforo ligado à apatita autigênica e biogênica apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva ( $r = 0,5$ ) com a matéria orgânica, indicando que as maiores concentrações de P-aut podem ser atribuídas à alta presença de matéria

orgânica, e também ao lançamento de resíduos domésticos na região. DELANEY (1998) concluiu que há fortes indícios de alta presença de P-aut em sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica próximos à superfície dos sedimentos. A fração também apresentou correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva para a temperatura ( $r = 0,66$ ), indicando que regiões com as concentrações mais altas de P-aut apresentaram temperaturas mais elevadas. Foram observadas também correlações positivas entre as frações P-fa ( $r = 0,7$ ), P-org ( $r = 0,64$ ), e para P-inorg ( $r = 0,6$ ). Esta fração apresentou uma forte correlação negativa com a salinidade ( $r = -0,73$ ), indicando que regiões com menor salinidade apresentaram as mais altas concentrações desta fração.

Devido ao padrão seguido por essa fração, de apresentar maiores concentrações nas extremidades da laguna, que também são as regiões de maior densidade demográfica e conseqüentemente de maiores despejos de esgotos não tratados, podemos sugerir que esta fração talvez tenha origem desse despejo. Esta fração representa um fósforo ligado a uma apatita neoformada no próprio sistema lagunar. Ao longo de décadas, o fosfato entra na laguna com o despejo direto de esgotos domésticos *in natura*. Assim, o fosfato reage com carbonatos de cálcio presentes na laguna, e forma o fosfato de cálcio, que é a apatita neoformada, que precipita, ficando retida nos sedimentos e vai aumentando as concentrações ao longo do tempo.

A formação desta fração ocorre em condições óxidas e subóxidas, com pH entre 7,0 e 9,0 e com altas concentrações de carbonato de cálcio (SCIGLIANO, 2016). A fração de fósforo ligado à apatita autigênica e biogênica, é uma fração considerada relativamente estável e, portanto, indisponível para a coluna d'água, onde poderia contribuir para geração de biomassa (NUNES, 2013). BREPOHL (2000) afirma que essa forma de fósforo é considerada fase não reativa, de difícil dissolução em condições ambientais normais. BERNER; RAO (1994) indicam que a apatita autigênica é considerada um sumidouro diagenético primário para o fósforo, especialmente em sedimentos carbonáticos marinhos, como é a laguna da Araruama.

A laguna é uma região submetida a intensos ventos na maior parte do ano. Em casos de períodos de poucos ventos, pode gerar situações de um potencial redox mais redutor, que diminuirá a concentração de oxigênio na água, e juntamente com sedimentos redutores, faz com que ocorra a dissolução da apatita e correspondente liberação do fosfato a ela ligado para a coluna d'água. Por isso, apesar desta fração ser considerada indisponível, altas concentrações em sedimentos podem ser importantes, principalmente em situações, que de alguma forma, modificam as características físico-químicas dos

sedimentos.

COLLIS (2006) também utilizou o método SEDEX para estudar a partição geoquímica de fósforo em testemunhos em um estuário eutrofizado Upper Newport, na Califórnia. O autor também encontrou elevadas concentrações de P-aut, próximas às da laguna de Araruama, e maiores que às outras fases de fósforo. Outro estudo realizado na baía de Sepetiba, demonstrou que o fósforo ligado a apatita autigênica também era predominante (SILVA; MOZETO; OVALLE, 1998).

#### **6.6.4. Fósforo ligado a Apatita Detrítica (P-det)**

A fração de fósforo ligado a apatita detrítica é de origem ígnea ou metamórfica, que compreende o resíduo resultante dos processos intempéricos sob as rochas da bacia de drenagem. Desta forma, é possível deduzir que esta fração apresenta origem essencialmente natural (NUNES, 2013).

A forma de fósforo ligado à apatita detrítica apresentou níveis abaixo do limite de detecção em todos os pontos de coleta de sedimentos. Isso demonstra que é uma fração do fósforo que não apresenta significância para a biogeoquímica do fósforo nos sedimentos na laguna de Araruama.

Regiões que apresentam níveis abaixo do limite de detecção desta fração, são regiões onde ocorre baixo intemperismo de rochas fosfatadas de fora do sistema lagunar, ou seja, demonstra que a laguna não recebe partículas detríticas de origem litogênica continental ou terrestre (MÁRQUEZ et al., 2014).

A região da laguna de Araruama possui uma bacia de drenagem pouco significativa, e curtos períodos de chuvas, com isso ocorre um processo erosivo mínimo na bacia de drenagem da laguna, ou seja, pouco processo de lixiviação continental. Este conjunto de fatores faz com que a laguna tenha uma concentração de material detrítico abaixo do limite de detecção. Mesmo que o fósforo esteja presente na litologia da região, pouco deste material deve atingir o sistema.

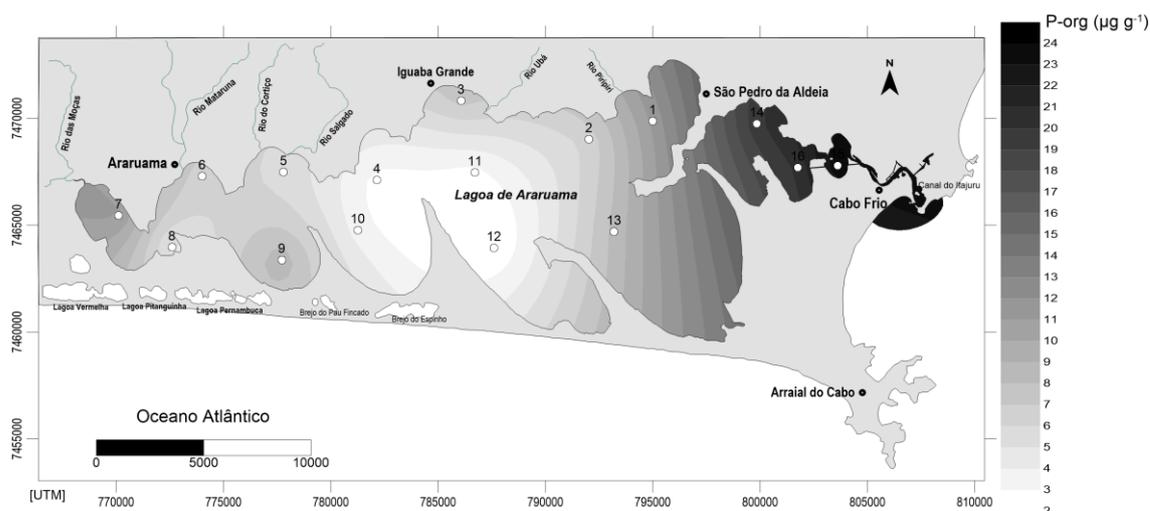
Em contraste com este estudo, o fósforo ligado à apatita detrítica é a forma predominante de fósforo em estudos que realizaram extração sequencial em regiões que possuem rochas fosfáticas e de alto processo de intemperismo continental (RUTTENBERG, 2014; ZHUANG et al., 2014).

#### **6.6.5. Fósforo Orgânico (P-org)**

A fração orgânica de fósforo é a forma de fosfato que está vinculada ao tecido animal

ou vegetal, formado por processos biológicos. Isso implica dizer que dejetos de animais, esgotos domésticos e restos de alimentos contribuem para o acúmulo de fósforo orgânico no meio aquático (NUNES, 2013).

O fósforo orgânico se apresentou como uma fração de pouca expressividade (Figura 24), com menor concentração na porção central da laguna, na estação 11 de concentração  $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ , e maior concentração nas estações próximas ao canal de Itajuru, 14, 15 e 16, de concentrações  $22 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $25,6 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $26 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 24.** Representação da distribuição da fração geoquímica fósforo orgânico em sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

As maiores concentrações de fósforo orgânico nas estações próximas ao canal de Itajuru podem ser atribuídas a alta carga de matéria orgânica introduzida na laguna naquela região, apesar de não apresentarem uma correlação significativa. Baixas concentrações de fósforo orgânico podem ser explicadas devido baixa produtividade ou alta decomposição e reciclagem de fósforo orgânico.

As concentrações de fósforo orgânico foram mais baixas que em outras áreas, onde também foi realizada a extração sequencial em sedimentos superficiais (AQUINO, 2014; FRANZEN, 2009; JUN et al., 2008). BREPOHL (2000) afirma que as concentrações de fósforo orgânico não seguem nenhum padrão visto que esta forma de fósforo faz parte das características do sedimento local. A fração de fósforo orgânico pode refletir o status trófico do ecossistema (FAUL; PAYTAN; DELANEY, 2005). Esta fração é muito importante, pois a medida que os produtores fitoplanctônicos se degradam no fundo da laguna, vai havendo remineralização do nutriente que volta à coluna d'água..

Estudos afirmam que baixas concentrações de P-org nos sedimentos também podem indicar que esta fração pode estar sendo remineralizado e incorporado a outras frações

através de reações diagenéticas, ao invés de ser remobilizado para a coluna d'água (LANDIM, 2000). COLLIS (2006) afirma que de todas as frações, somente as frações P-org e P-fa depositadas nos sedimentos são disponibilizadas para captação biológica em escalas de tempo ecológicas.

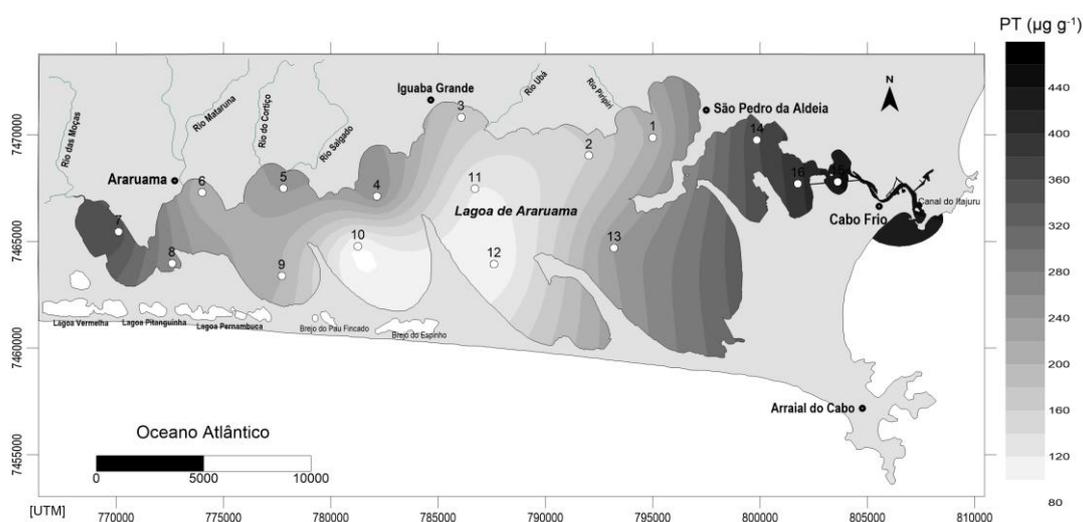
Os valores de fósforo orgânico, embora inferiores aos relatados para outros ecossistemas (AQUINO, 2014; DIAS, 2006; PROTAZIO et al., 2004), são importantes e poderiam sugerir que a produção primária estava moderadamente baixa nos sedimentos, no período da coleta. Com a eutrofização, a produtividade inicialmente dominada por microfítobentos passou a ser fitoplânctônica, pois a água se tornou turva (KJERFVE; KNOPPERS, 1999).

O P-org apresentou uma significativa ( $p < 0,05$ ) correlação inversa ( $r = -0,52$ ) com a profundidade, significando que em regiões mais profundas, há menor concentração de P-org, indicando menor produtividade primária, ocorrendo a reciclagem ao longo da coluna d'água antes de se acumular nos sedimentos, ao contrário em regiões rasas. FAUL et al. (2005) encontraram diminuição das concentrações de P-org em sedimentos em suspensão à medida que a profundidade da água aumenta, a absorção desta fração na coluna d'água também aumenta. Esta fração também apresenta uma forte correlação positiva com a temperatura ( $r = 0,87$ ), indicando que as maiores concentrações de P-org estão localizadas em regiões mais quentes e rasas da laguna, onde há maior produtividade. O P-org apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e inversa ( $r = -0,66$ ) com a salinidade, assim como também apresentou para todas as frações, devido as fontes (rios e oceano) de diminuição de salinidade. Em relação às outras frações de fósforo, a fração P-org apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva com todas as frações de fosfato, e também com o somatório das frações (P-t).

A fração orgânica de fósforo encontrada em sedimentos estuarinos é resultado da contribuição de diferentes fontes naturais, sua variabilidade de composição dificulta a identificação e quantificação de seus constituintes (NUNES, 2013). De acordo com COLLIS (2006), baixas concentrações da fração P-org podem indicar uma possível liberação de fósforo dos sedimentos, e esse fósforo é utilizado para o crescimento de microalgas durante épocas mais quentes. A maioria dos estudos que realizaram o método SEDEX em áreas estuarinas e de manguezal (BORGES, 2006; MCLAUGHLIN; FILLERY; TILL, 1992) encontraram concentrações de P-org mais altas, em relação as outras frações, o que vai de encontro às menores concentrações desta fração encontradas neste estudo.

### 6.6.6. Somatório das frações de fósforo (P-t)

A soma de todas as frações de fósforo resulta nos valores de fósforo total da extração sequencial realizada. Os valores mais elevados de concentração do somatório de todas as frações de fósforo foram encontrados nas estações 14, 15 e 16, nas proximidades do Canal de Itajuru, com concentrações de  $359,22 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $447,78 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $397,422 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, e nas estações 4, 5 e 7 localizadas na porção oeste da laguna, com concentrações de  $256,45 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $240,08 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $365,45 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. A região central apresentou as menores concentrações de P-t nas estações 10 e 12, com concentrações de  $69,96 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $84,67 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (Figura 25).



**Figura 25.** Representação da distribuição do somatório das frações geoquímicas do fósforo em sedimentos da Lagoa de Araruama em Agosto de 2014.

A distribuição observada das diferentes frações de fósforo mostra um padrão caracterizado por uma banda de altas concentrações na direção das extremidades da laguna e as concentrações mais altas se encontraram nas estações próximas ao Canal de Itajuru.

Num âmbito global da laguna de Araruama, as frações do fósforo apresentaram um gradiente decrescente de concentração, que seguiu a seguinte ordem: P-antigênico ( $41,39 - 224,88 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > P fracamente adsorvido ( $13,25 - 190,48 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > P ligado a ferro ( $11,83 - 56,49 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > P orgânico ( $1,55 - 26,08 \mu\text{g g}^{-1}$ ) > P detrítico (<LD).

O trabalho de MÁRQUEZ et al. (2014), que também realizou a extração sequencial em sedimentos superficiais no Golfo de Paria, um estuário também altamente eutrofizado, na costa atlântica venezuelana, apresentou a seguinte ordem de concentração das frações: fósforo ligado a apatita detrítica ( $0,78 - 4,61 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > fósforo orgânico ( $0,56 - 2,47 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > fósforo associado a ferro ( $0,38 - 1,34 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > fósforo fracamente adsorvido ( $0,28 - 0,81 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > fósforo ligado a apatita antigênica (<LD -  $0,03 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>), ou seja, uma ordem totalmente oposta das concentrações das frações de fósforo encontradas neste estudo.

Todas as frações de fósforo apresentaram uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e positiva com o fósforo total. A fração que apresentou a correlação mais forte foi a fração P-aut ( $r = 0,96$ ), seguida de P-fa ( $r = 0,89$ ) > P-org ( $r = 0,67$ ) > P-fe ( $r = 0,6$ ), indicando que as frações mais expressivas do fósforo total na laguna de Araruama são as frações P-aut e P-fa. Dentre os parâmetros observados somente foram significativos ( $p < 0,05$ ) e positivos a temperatura ( $r = 0,6$ ) e a matéria orgânica ( $r = 0,54$ ), indicando que esses parâmetros possuem uma importante relação com as concentrações das frações de fósforo na laguna, quanto maior a temperatura e a presença de matéria orgânica, maiores as concentrações de P-t nos sedimentos. A salinidade apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e inversa ( $r = -0,66$ ) com P-t, assim como também apresentou para cada uma das frações, demonstrando novamente que em menores teores de salinidade na água intersticial, houve maiores concentrações de fósforo nos sedimentos, pois as fontes de fósforo para a laguna, como os rios e o oceano, vão diluir os teores de sal na laguna. Era esperado que as frações totais de fósforo apresentassem uma correlação significativa com os sedimentos finos, devido a sua alta afinidade, porém, de uma maneira geral esta não foi observada.

O fósforo inorgânico dissolvido (P-inorg) apresentou uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) positiva ( $r = 0,55$ ) com o somatório das frações. Ambas P-inorg e P-t apresentaram concentrações mais altas na região próxima ao canal de Itajuru. Aparentemente, processos provindos das regiões das extremidades oeste e leste da laguna, parecem ser os principais na contaminação dos sedimentos da laguna.

Na porção oeste, a circulação de água é mais restrita, sedimentos são mais finos e a ocupação das margens é ainda mais intensa no município de Araruama, região que recebe efluentes do rio Mataruna. Na porção leste, apesar de apresentar maiores porcentagens de sedimentos arenosos, há concentrações significativas tanto de P-inorg, quanto de P-t, indicando que outros fatores podem estar influenciando na adsorção de fosfatos nesta região, como baixos teores de salinidade, pH básico, altas concentrações de carbonatos de cálcio e matéria orgânica.

Em estudos anteriores em ambientes estuarinos costeiros, BATURIN (2003) sugere que valores de P-t maiores que  $700 \mu\text{g g}^{-1}$  indicam influência antropogênica. Por outro lado, ZHANG et al. (2016), sugerem que valores de P-t para sedimentos de superfície menores que  $500 \mu\text{g g}^{-1}$  indicam sedimentos não poluídos, valores intermediários entre  $500 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $1300 \mu\text{g g}^{-1}$  indicam poluição moderada, enquanto que valores maiores que  $1300$

$\mu\text{g g}^{-1}$  indicam sedimentos poluídos. A resolução CONAMA; 454 (2012) alerta para valores que excedem o valor estabelecido de  $2000 \mu\text{g g}^{-1}$  de P-t para sedimentos dragados. Porém, NUNES (2013) afirma que este valor de alerta proposto pela resolução CONAMA 454/2012, de  $2000 \mu\text{g g}^{-1}$  seria muito alto, não condizendo com a realidade dos sistemas estuarinos brasileiros. Então, de acordo com estes autores, BATURIN (2003) e ZHANG et al. (2016), diante dos resultados das concentrações encontradas de fósforo deste presente estudo, mesmo com a alta carga de esgotos doméstico, iríamos considerar que a Lagoa de Araruama apresentasse sedimentos não poluídos, em relação as concentrações totais de fósforo. Contudo, é difícil fazer esta afirmação tomando-se como base apenas os limites de concentração de nutrientes impostos, pois um sistema para ser considerado poluído ou não, dependerá da sua capacidade de suporte. Assim, para além dos limites estabelecidos, é necessário avaliar as características de cada sistema para considerar seus sedimentos como poluídos ou não. Aparentemente a capacidade de suporte dos sedimentos da Lagoa de Araruama é baixa, pois a coluna d'água parece ser severamente afetada, gerando graves consequências como a mortandades de peixes.

As concentrações de fósforo presentes nos sedimentos encontrados neste trabalho, são uma ameaça para a qualidade da água e é um fator preponderante na determinação do estado trófico deste estuário, mesmo com uma medida de redução da carga externa, ainda terá altas cargas de fósforo nos sedimentos, que podem apresentar um alto poder de remobilização.

Um estudo realizado pelo Instituto de Pesquisas da Marinha do Brasil na laguna de Araruama, no verão de 1979, fez medições de fósforo total ao longo da laguna. Os valores encontrados de 30 a  $147 \mu\text{g/g}$ , considerados pelos autores como “especialmente baixos”, as maiores concentrações também já se encontravam próximas ao município de Araruama e na região do canal de Itajuru (CAMPOS; QUEIROZ, 1979). Isto indica um aumento considerável de aportes de fósforo nos sedimentos nos últimos 40 anos, o que já era esperado.

## 6.7. POTENCIAL DE REMOBILIZAÇÃO DO FÓSFORO NA LAGUNA DE ARARUAMA E MITIGAÇÃO PARA CONDIÇÃO DE EUTROFIZAÇÃO

Em relação às cinco frações medidas neste estudo, a fração P-fa é prontamente biodisponível, a fração P-fe e P-org são frações potencialmente biodisponíveis, ou podem ser tornar disponíveis após reações diagenéticas no sedimento, e as frações P-aut e P-det são frações consideradas como fósforo refratário, ou seja, são fases biologicamente

indisponíveis em escala de tempo de anos a décadas (RUTTENBERG, 2014).

RIVERA; RODRIGUEZ (2003), discutem que fatores ambientais como temperatura, pH, condição redox, presença de íons de ferro, compostos orgânicos, carbonatos e atividades biológicas interferem na precipitação e na mobilização dos fosfatos retidos nos sedimentos em ambientes estuarinos. A composição mineral dos sedimentos pode intervir fortemente na capacidade de adsorver e reter os íons fosfatos presentes. Em alguns trabalhos, os íons de ferro demonstram altas concentrações e exercem um papel importante nesse processo (DIAS, 2006; JUN et al., 2008), enquanto que neste trabalho a fração P-fe apresentou baixas concentrações.

ESTEVES (1998) explica que a adsorção de fosfato às argilas ocorre quando há condições de pH ligeiramente ácido, e em pH mais básico, a taxa de adsorção se reduz sensivelmente. Já o NUNES (2013) contradiz essa ideia e diz que os valores de pH mais ácidos desfavorecem a adsorção de fósforo pelos argilominerais, enquanto em valores de pH próximos da neutralidade, a adsorção de fósforo é favorecida.

Neste trabalho, o pH apresentou uma correlação ( $p < 0,05$ ) positiva com o fósforo inorgânico dissolvido ( $r = 0,62$ ), indicando que em regiões onde o pH é mais básico, há maiores concentrações de P-inorg na água intersticial dos sedimentos, ou seja, neste caso o pH mais básico pode estar favorecendo a liberação de fosfato dos sedimentos, para a água intersticial, mesmo sendo regiões onde há predominância de sedimentos arenosos. O pH não apresentou uma correlação significativa com nenhuma das frações de fósforo.

PEREIRA et al. (2013) explicam que já foi demonstrado que a contribuição interna para a liberação de fósforo dos sedimentos para a coluna d'água, pode contribuir em igual intensidade, ou até mesmo exceder, a contribuição externa de fósforo para a permanência do nível do processo de eutrofização de um corpo hídrico. RIVERA; RODRIGUEZ (2003) ainda afirmam que essa liberação do fósforo a partir dos sedimentos pode postergar a recuperação de lagos, mesmo quando são tomadas medidas para reduzir o aporte de nutrientes. Este autor, citando o trabalho de LENNOX (1984), que demonstrou o longo período de tempo necessário para que o lago Ennel, localizado na Irlanda, se recuperasse da liberação de fósforo dos sedimentos para a coluna d'água, mesmo após o controle do aporte de descargas de esgoto para o lago. Diversos trabalhos também mostram que a retirada dos sedimentos superficiais se faz necessária, além do corte das fontes de esgoto, para que o sistema seja efetivamente recuperado (CHEN et al., 2018; FOX; TREFRY, 2018; SCHOLES; MCINTOSH, 2010; WU et al., 2017).

A laguna de Araruama, apesar de apresentar um sedimento redutor, possui uma coluna d'água bem oxigenada, isso devido à influência de fortes ventos que atuam misturando as águas deste ecossistema (WASSERMAN et al., 2017). ESTEVES (1998) afirma que a camada oxidante da água, sobre uma camada reduzida do sedimento, funciona como uma barreira que impede a liberação do fosfato para a coluna d'água. Condições em que o hipolímnio da laguna (fundo da coluna d'água próximo a superfície dos sedimentos) se torne anaeróbico formando uma coluna d'água estratificada termicamente, a camada oxidada da coluna d'água torna-se menos profunda, podendo mesmo desaparecer excepcionalmente, e assim, sedimentos e águas apresentam-se então totalmente reduzidos, gerando uma condição favorável à liberação de fosfato para a coluna d'água (ESTEVES, 1998).

Um fato interessante de observar é que a salinidade apresentou uma significativa ( $p < 0,05$ ) correlação inversa para as frações de fósforo P-fa ( $r = -0,55$ ), P-aut ( $r = -0,73$ ), P-org ( $r = -0,66$ ), P-inorg ( $r = -0,59$ ) e para o somatório das frações ( $r = -0,66$ ). Isto sugere que regiões de menor a salinidade na laguna, são regiões onde as concentrações de fósforo nos sedimentos são maiores, principalmente em regiões próximas as fontes de fósforo, corroborando com a hipótese de que a dessalinização pode influenciar na dinâmica do fósforo nos sedimentos, porém vai de encontro a ideia de que a dessalinização da laguna promova algum tipo de evasão de fósforo para a coluna d'água.

Era esperado que a redução da salinidade com entradas de aportes de águas doces e de águas marinhas menos salinas na laguna, houvesse uma mobilidade de fósforo retido nos sedimentos para a coluna d'água. Um trabalho realizado na laguna de Araruama, a fim de avaliar efeitos da abertura de um canal artificial com o mar, fez a medição de fósforo dentro de um sistema *bell jar*, um domo de acrílico transparente, que consistia na introdução de água do mar de tempos em tempos na parte interna do domo, e realizar medições de fosfato nos sedimentos e na água. Este trabalho chegou à conclusão de que com a redução da salinidade, não foi demonstrada significativa evasão de fósforo dos sedimentos para a coluna d'água (GUIMARÃES, 2018).

Com a ordem crescente de concentrações das frações geoquímicas do fósforo encontradas neste estudo podemos especular algumas situações. Na literatura já foi demonstrado que ambientes hipersalinos possuem um aprisionamento de fósforo no sedimento (ESTEVES, 1998), e a realização deste trabalho confirmou esta informação.

Altas concentrações de fósforo ligado a apatita autigênica nos sedimentos demonstram que esta fração está funcionando com um *sink* de fosfato, acumulado por

décadas de despejo de esgotos não tratados, lançados diretamente na laguna. No momento é importante descobrir se há algum processo que promova a redissolução da apatita, à qual o fósforo está retido em altas concentrações. Apesar desta fração de fósforo ser considerada na literatura como não biodisponível, algum processo pode ocorrer e liberar todo este fósforo retido nos sedimentos, como já foi citado anteriormente, em situações de períodos de poucos ventos que podem gerar uma anoxia na água e nos sedimentos, favorecendo uma dissolução da apatita e liberando fósforo para a coluna d'água.

Altas concentrações de P-fa também foram observadas, o que pode ser um alerta, devido a esta fração ser altamente biodisponível e possuir alto potencial de remobilização para a coluna d'água (RUTTENBERG; CANFIELD, 1994). Durante períodos de baixas concentrações de fósforo na coluna d'água e altas concentrações de P-fa nos sedimentos, devido a este gradiente, pode ocorrer a liberação de fósforo biodisponível sedimentado para o sistema (RUTTENBERG, 2014). Por isso, há uma preocupação em relação a altas concentrações desta fração nos sedimentos.

Baixas concentrações de P-fe e P-org, podem indicar que estas frações não são significativas para a biogeoquímica do fósforo nos sedimentos da laguna de Araruama. Porém, juntamente com as condições físico-químicas da laguna, talvez possam significar que já ocorreu uma alta liberação de fósforo por estas frações, consideradas como potencialmente biodisponíveis na literatura, para a coluna d'água, contribuindo para a condição de eutrofização em que se encontra a laguna. Baixas concentrações destas fases, podem indicar a rapidez com que elas são consumidas pelo fitoplâncton.

A partir de agora, com o conhecimento das concentrações de todas as frações de fósforo nos sedimentos da laguna, seria interessante investigar de onde está vindo o fósforo que alimenta toda produção primária, e promove todo o processo de eutrofização da laguna no momento. Este fósforo pode estar vindo dos esgotos que são lançados *in natura* diariamente na laguna, apesar de a Prolagos afirmar que os esgotos domésticos são tratados atualmente, ao menos em tempo seco, ou o fósforo está sendo remobilizado de depósitos dos sedimentos para a coluna d'água e está alimentando os intensos processos de eutrofização que tem acontecido na laguna.

A proposta de um estudo futuro, proposto pelo próprio grupo de pesquisa, que pode responder ao questionamento anterior, é a realização de um balanço de massa na laguna, calculando a quantidade de fósforo que entra pelos esgotos diariamente, e concomitantemente realizar cálculos para saber a concentração de fósforo dentro do

fitoplâncton presente na laguna, e somente assim poder comparar, e saber de onde vem o fósforo que está alimentando a alta produtividade primária dentro da laguna.

Um estudo feito na Lagoa de Piratininga, uma lagoa também altamente eutrofizada, realizou o cálculo do balanço de massa e foi comprovado que o fósforo, que alimentava toda a produção primária, era de fato proveniente dos sedimentos (WASSERMAN, 1999). E assim, ao ter conhecimento da origem deste fosfato, é que poderemos propor medidas de mitigação adequadas para evitar que novos processos de eutrofização intensa aconteçam, e consequentemente novas mortandades de peixes na Lagoa de Araruama.

Uma outra ferramenta interessante a ser realizada seria a relação isotópica. Cada processo, principalmente os biológicos, modifica a relação isotópica, permitindo identificar fontes e processos com mais clareza. Um trabalho futuro possível seria estudar esta relação isotópica por MC-ICP-MS (sigla em inglês para Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer), metodologia altamente sensível e capaz de distinguir os diferentes isótopos presentes em amostras de água, fitoplâncton, sedimentos, material particulado, rios e esgotos.

## 6.8. LIMITAÇÕES DO ESTUDO

Uma possível limitação do estudo é o número reduzido de amostras analisadas, que não permite uma determinação precisa das variações da laguna. Outra limitação é a coleta das amostras ter sido realizada em apenas um momento, e não em vários períodos diferentes. Embora a concentração total de fósforo deva ser constante com o tempo, as frações podem oscilar em função das mudanças nos parâmetros físico-químicos da laguna.

## 7. CONCLUSÕES

O processo de crescimento populacional dos municípios ao redor da Lagoa de Araruama desencadeou problemas ambientais que vão desde a diminuição do espelho d'água, redução do potencial pesqueiro e de lazer, até a falta de saneamento básico.

De uma maneira geral, os valores da análise de fósforo, um nutriente essencial para o fitoplâncton, na laguna apresentaram concentrações significativas nos sedimentos, é possível que os mesmos contribuam significativamente para os processos tróficos na coluna d'água. Assim, é provável que o sedimento deva ser considerado contaminado, pois as concentrações parecem estar acima da capacidade de suporte do sistema.

Foi avaliado que os sedimentos da laguna de Araruama atuam como um grande reservatório de fosfato e que seus processos de deposição dependem de condições físico

químicas presentes nos sedimentos e na coluna d'água. Com a realização do método de extração sequencial do fósforo em sedimentos na laguna, observamos que a formação apatita autigênica neoformada parece ser o mecanismo mais importante de fixação do fósforo nos sedimentos, ao incorporar o fósforo em sua estrutura cristalina. Além disso, também foram encontradas altas concentrações da fração lábil do fósforo, que é a fração de fósforo altamente biodisponível para o fitoplâncton. Como esta fração pode ser rapidamente incorporada à água intersticial, seria interessante como proposta futura, a construção de modelos de difusão de fósforo lábil dos sedimentos para a coluna d'água, e assim poder avaliar o real potencial de difusão desta fração.

Baixas concentrações encontradas de fósforo ligado a ferro e de fósforo orgânico, consideradas frações potencialmente biodisponíveis, podem indicar que estas frações não apresentem importância significativa para a biogeoquímica do fósforo na laguna ou que estas frações já podem estar sendo remobilizadas dos sedimentos e consumidas pelo fitoplâncton na coluna d'água.

Através dos parâmetros físico-químicos dos sedimentos, podemos observar que, em determinados pontos, a laguna possui características favoráveis à liberação de fósforo para a coluna d'água como pH básico, altas temperaturas, sedimentos altamente redutores e baixa de salinidade.

Observamos que com os níveis de fósforo nos sedimentos da laguna, resultado de um lançamento de esgotos domésticos não tratados diretamente na laguna ao longo de anos, podemos afirmar que a melhoria da qualidade da água depende do esgotamento do estoque de nutrientes nos sedimentos. Estudos ainda precisam ser desenvolvidos para poder indicar o tempo para esgotamento completo do estoque. Por outro lado, consideramos crucial que seja iniciado rapidamente um programa de monitoramento avaliando todos os parâmetros necessários ao entendimento dos processos no sistema.

A laguna de Araruama necessita de uma intervenção urgente, devido ao contínuo avanço de sua degradação ambiental. Ainda é preciso reconhecimento da importância socioeconômica e ambiental da laguna de Araruama por parte dos governantes e um alto investimento na região para poder financiar pesquisas científicas ambientais e ações de monitoramento para realização efetiva de medidas de mitigação para melhorar a qualidade da saúde ambiental da laguna de Araruama e as condições de vida da população.

## REFERÊNCIAS

ALVES, A. R. **Modelagem numérica aplicada ao estudo da origem e evolução morfológica dos esporões da Lagoa de Araruama, RJ.** 2006. 99 (Doutorado). Geologia e Geofísica Marinha, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ANDRADE, D. C.; ROMEIRO, A. R. Serviços ecossistêmicos e sua importância para o sistema econômico e o bem-estar humano. **IE/UNICAMP**, v. 155, p. 1-45, 2009.

AQUINO, R. F. **Acúmulo e fracionamento de fósforo nos sedimentos do estuário do rio Coreaú (Ceará) para avaliação do impacto da carcinicultura.** 2014. 72 (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Pará.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 737-746, 2011.

AZEVEDO. **Modelagem da capacidade de suporte da laguna de Saquarema - RJ, após a abertura de uma conexão permanente com o mar.** 2005. 120 (Mestrado). Departamento de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

AZEVEDO; CARMOUZE, J. P. Une mortalité de poissons dans une lagune tropicale (Brésil) durant une période de dominante de Cyanophyceae. . **Revue d'Hydrobiologie Tropicale**, v. 27, n. 3, p. 265-272, 1994.

AZEVEDO et al. Mudanças na qualidade da água de uma laguna do leste fluminense, geradas pela abertura permanente de conexão com o mar. **Geochimica Brasiliensis**, v. 24, n. 1, p. 29-40, 2010.

BARRAGÁN MUÑOZ, J. M. Manejo Costero Integrado y Política Pública em Iberoamérica: Un diagnóstico. . **Red IBERMAR**, 2010.

BARROSO, L.; BERNARDES, M. Um patrimônio natural ameaçado: poluição, invasões e turismo sem controle ameaçam lagoas fluminenses. **Ciência Hoje**, v. 19, n. 110, p. 70-74, 1995.

BATURIN, G. N. Phosphorus cycle in the ocean. **Lithology and Mineral Resources.**, v. 38, n. 2, p. 101-119, 2003.

BERBEL, G. B. B.; FAVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, n. 1-2, p. 44-52, Apr 2015.

BERNER, R. A.; RAO, J. L. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: implications for the global flux of phosphorus to the sea. **Geochim. Cosmochim.**, v. 58, p. 2333-2339, 1994.

BIDEGAIN, P. S.; BIZERRIL, C. R. Lagoa de Araruama - Perfil ambiental do maior ecossistema lagunar hipersalino do mundo. **Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado do Rio de Janeiro**, v. 1, p. 1-160, 2002.

BLOTT, S. J.; PYE, K. Gradistat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 26, p. 1237-1248, 2001.

BOERS, P. C. M. THE INFLUENCE OF PH ON PHOSPHATE RELEASE FROM LAKE-SEDIMENTS. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 309-311, Mar 1991.

BORGES, A. **DINÂMICA DO FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL EM UM GRADIENTE DE DREGRADAÇÃO DA VEGETAÇÃO**. 2006. 66 (Mestrado). CENTRO DE ESTUDOS GERAIS, Universidade Federal Fluminense, INSTITUTO DE QUÍMICA.

BREPOHL, D. C. **Fósforo: intercâmbio entre a água e o sedimento de uma enseada rasa estuarina com aporte antrópico no estuário da Lagoa dos Patos (RS-Brasil)**. 2000. 95 Rio Grande: Oceanografia Biológica., Fundação Universidade de Rio Grande,

CAMPOS, R.; QUEIROZ, M. I. Conteúdo de Fósforo Total, Carbono e Nitrogênio na forma orgânica nos sedimentos da Lagoa de Araruama. **Instituto de Pesquisas da Marinha do Brasil**, v. 142, p. 16, 1979.

CANFIELD, D. E.; KRISTENSEN, E.; THAMDRUP, B. The Phosphorus Cycle. **Advances in Marine Biology**, v. 48, p. 419-440, 2005.

CARMOUZE, J. P.; BARROSO, L. V. Recent environmental modifications of the lagoon of Saquarema and its watershed, Rio de Janeiro, Brazil. **International Symposium on Global Changes in South America During Quaternary: Past - Present - Future**. São Paulo, Brazil: ABEQUA/INQUA, v. 1, p. 65-69, 1989.

CARMOUZE, J. P.; KNOPPERS, B.; VASCONCELOS, P. METABOLISM OF A SUBTROPICAL BRAZILIAN LAGOON. **Biogeochemistry**, v. 14, n. 2, p. 129-148, 1991.

CARVALHO, A. **Trocas de sal entre a laguna de Araruama e o mar, utilizando um modelo hidrodinâmico (SiSBaHiA)**. 2018. 131 (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Geociências - Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química - Niterói.

CHEN, M. et al. Successful control of internal phosphorus loading after sediment dredging for 6 years: A field assessment using high-resolution sampling techniques. **Science of The Total Environment**, v. 616, p. 927-936, 2018.

COE, H. H. G.; DE CARVALHO, C. N. Cabo Frio-Um enclave semiárido no litoral úmido do Estado do Rio de Janeiro: respostas do clima atual e da vegetação pretérita. **GEOUSP: Espaço e Tempo (Online)**, n. 33, p. 136-152, 2013.

COLLIS, H. **APPLICATION OF SHORT-TERM SEDIMENT DYNAMICS AND PARTICLE-BOUND PHOSPHORUS FRACTIONATION METHODS (SEDEX) TO ESTIMATE THE BENTHIC NUTRIENT LOADING POTENTIAL IN UPPER NEWPORT ESTUARY, CALIFORNIA**. 2006. 105 (Master of Science). Department of Oceanography and Coastal Sciences, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Pacific University.

CONAMA; 454. **Resolução CONAMA 454/04**. AMBIENTE, C. N. D. M. 2012.

CONLEY, D. J. et al. Transformation of particle-bound phosphorus at the land-sea interface. **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, v. 40, p. 161-176, 1995.

CUNHA, L. C. D.; WASSERMAN, J. C. RELATIONSHIPS BETWEEN NUTRIENTS AND MACROALGAL BIOMASS IN A BRAZILIAN COASTAL LAGOON: THE IMPACT OF A LOCK CONSTRUCTION. **Chemistry and Ecology**, v. 19, n. 4, p. 283-298, 2003.

DELANEY, M. L. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 12, n. 4, p. 563-572, Dec 1998.

DIAS, J. C. **Diagênese e a acumulação de fósforo em sedimentos de áreas distintas na Baía de Sepetiba**. 2006. 79 (Pós-graduação em Geociências (Geoquímica)). Instituto de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. **EMBRAPA-CNPS. Rev. atual**, v. 2, p. 212, 1997.

ESTEVES. **Fundamentos de Limnologia**. 1998.

FAUL, K. L.; PAYTAN, A.; DELANEY, M. L. Phosphorus distribution in sinking oceanic particulate matter. **Marine Chemistry**, v. 97, n. 3-4, p. 307-333, Dec 2005.

FERREIRA, J. C. et al. SERVIÇOS AMBIENTAIS OFERECIDOS PELAS PRAIAS DE PONTA NEGRA E VIA COSTEIRA: PERPECTIVAS DE VALORAÇÃO. **CERESCAICO UFM**, v. 1, n. 2, p. 20-29, 2015.

FLEMING, L. E. et al. Oceans and human health: Emerging public health risks in the marine environment. . **Marine Pollution Bulletin**, v. 53, p. 545-560, 2006.

FOX, A. L.; TREFRY, J. H. Environmental Dredging to Remove Fine-Grained, Organic-Rich Sediments and Reduce Inputs of Nitrogen and Phosphorus to a Subtropical Estuary. **Marine Technology Society Journal**, v. 52, n. 4, p. 42-57, 2018.

FRANZEN, M. **DINÂMICA DO FÓSFORO NA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO EM RESERVATÓRIOS**. 2009. 244 (Doutorado). INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

GAVA, G. L. Modelagem hidrodinâmica da Laguna de Araruama com vistas à previsão de impactos da abertura de um canal de ligação com o mar. **PENO - COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.**, p. 165, 2008.

GERRITSE, R. Nutrientes, Water quality and Algal Blooms in the Canning Catchment. **National Heritage Trust**, v. 2, n. 1, p. 1-22, 2000.

GOMES, N. F. **Análises de Circulação Hidrodinâmica e de Transporte de Sal em um Estuário Hipersalino: Lagoa de Araruama – RJ – Rio de Janeiro**. 2009. (Dissertação ). COPPE, UFRJ

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. Methods of Seawater Analysis. **Verlag Chemie, Weinheim**, v. 2, p. 419, 1983.

GUERRA, L. V. **Processos microbiológicos e composição da matéria orgânica relacionados à eutrofização de uma lagoa costeira hipersalina, L. Araruama, RJ**. 2008. 108 Dissertação (M.Sc.). Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, University Federal Fluminense, Niterói.

GUIMARÃES, T. **REMINERALIZAÇÃO DE NUTRIENTES NOS SEDIMENTOS DA LAGUNA HIPERSALINA DE ARARUAMA EM FUNÇÃO DA REDUÇÃO DA SALINIDADE EM CENÁRIOS DE MAIOR TROCA DE ÁGUAS**. 2018. 116 (Doutorado). INSTITUTO DE QUÍMICA, Universidade Federal Fluminense, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA.

GUNDUZ, B. et al. Study of phosphorus distribution in coastal surface sediment by sequential extraction procedure (NE Mediterranean Sea, Antalya-Turkey). **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 72-76, 2011.

HÅKANSON, L.; EKLUND, J. M. A dynamic mass balance model for phosphorus fluxes and concentrations in coastal areas. **Ecological Research**, v. 22, n. 2, p. 296-320, 2006.

HALLEGRAEFF. Harmful algal blooms: a global overview. In: HALLEGRAEFF, G. M.; ANDERSON, D. M., *et al* (Ed.). **Manual on Harmful Marine Microalgae**. Paris - France: Unesco, 2004. p.25-49.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. ABES, 2014.

JUN; JIANTONG, L.; YONGDING, L. Phosphorus in suspended matter and sediments of a hypertrophic lake. A case study: Lake Dianchi, China. **Environmental Geology**, v. 58, n. 4, p. 833-841, 2008.

JUN et al. Changes of soil phosphorus speciation along a 120-year soil chronosequence in the Hailuogou Glacier retreat area (Gongga Mountain, SW China). **Geoderma**, v. 19, p. 251-259, 2013.

JUTURNAÍBA, Á. D. Companhia Águas do Brasil de Água e Esgoto. <<http://www.grupoaguasdobrasil.com.br/aguas-juturnaiba/agua-e-esgoto/ete/>>, 2015.

KJERFVE. COMPARATIVE OCEANOGRAPHY OF COASTAL LAGOONS. **Estuaries**, v. 8, n. 2B, p. A3-A3, 1985.

KJERFVE; KNOPPERS, B. A. Physical characteristics of lagoons of the East Fluminense Coast, state of Rio de Janeiro, Brazil. **Série Geoquímica Ambiental**, v. 6, p. 161-169, 1999.

KJERFVE; MAGILL, K. E. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. **Marine Geology**, v. 88, n. 3-4, p. 187-199, 1989.

KJERFVE et al. Hydrology and salt balance in a large, hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, v. 42, p. 701-725, 1996.

KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. Fósforo: De nutriente à Poluente. **Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1713-1721, 2012.

KNOPPERS. Aquatic Primary Production in coastal lagoons **Coastal Lagoon Processes**, p. 243-286, 1994.

KNOPPERS; BIDONE. Environmental geochemistry of coastal lagoon systems of Rio de Janeiro. . **Geoquímica Ambiental. Niterói: Programa de Geoquímica - UFF**, v. 6, p. 210-220, 1999.

KNOPPERS; EKAU, W.; FIGUEIREDO, A. G. The coast and shelf of east and northeast Brazil and material transport. **Geo-Marine Letters**, v. 19, n. 3, p. 171-178, 1999.

LANDIM, E. F. **Formas de fósforo em sedimentos da região costeira do Amapá, Plataforma Continental Amazônica**. 2000. 64 (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós graduação em Geociências - Geoquímica.

LEHNINGER. PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY. **Bioscience**, v. 33, n. 8, p. 520-520, 1983.

LENNOX, L. J. SEDIMENT WATER EXCHANGE IN LOUGH ENNELL WITH PARTICULAR REFERENCE TO PHOSPHORUS. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1483-1485, 1984.

LOPES, E. J. População e meio ambiente nas paisagens da urbanização turística do Nordeste: o caso de Natal. **População e Meio Ambiente. Debates e Desafios.**, p. 213-231, 2000.

LUSK, R. The Phosphorus Cycle. 2015. Disponível em: <  
<https://www.thinkinglink.com/scene/592019421187276801> >.

MÁRQUEZ, A. et al. ESPECIACIÓN QUÍMICA DE FÓSFORO EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL GOLFO DE PARIA Y EN LA COSTA ATLÁNTICA VENEZOLANA. **Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela**, v. 53, n. 1, p. 111 -112, 2014.

MCLANNES, A. S.; QUIGG, A. Near-Annual Fish Kills in Small Embayments: Casual vs. Causal Factors. **Journal of Coastal Research**, v. 26, n. 5, p. 957-966, 2010.

MCLAUGHLIN, M. J.; FILLERY, I. R.; TILL, A. R. **OPERATION OF THE PHOSPHORUS, SULFUR AND NITROGEN CYCLES**. Ac: Bureau Rural Resources Commonwealth Australia, 1992. 67-116 ISBN 0-644-14820-9.

MELLO, T. B. M. **Caracterização biogeoquímica da Lagoa de Araruama, RJ**. 2007. 81 M.Sc. (Doctorate). Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, University Federal Fluminense, Niterói.

MENDES, A. B.; SOUZA, R. C. L.; SILVA, E. P. Percepção de alunos sobre a problemática ambiental da Lagoa de Araruama, Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasil. **REMEA - Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, v. Especial, p. 185-212, 2016.

MMA. A Zona Costeira e seus usos múltiplos. A importância estratégica e conflitos socioambientais., <http://www.mma.gov.br/gestao-territorial/gerenciamento-costeiro/a-zona-costeira-e-seus-m%C3%BAltiplos-usos>, 2008. Acesso em: 20/01.

MONTENEGRO, K.; GUIMARÃES, T.; WASSERMAN, J. C. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES EM SEDIMENTOS NA LAGUNA HIPERSALINA DE ARARUAMA – RJ, BRASIL. **Geochim Brasiliensis**, p. 18, 2018.

MOREIRA-TURCQ, P. F. Impact of a low salinity year on the metabolism of a hypersaline coastal lagoon (Brazil). **Hydrobiologia**, v. 429, n. 1-3, p. 133-140, Jun 2000.

NUNES, M. L. **Distribuição e Fracionamento do fósforo nos sedimentos dos Rios Bacanga e Anil na Ilha do Maranhão**. 2013. 99 (MESTRADO). PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MESTRADO EM QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA.

OLIVEIRA, P. S. D. The dynamics of nutrients in water and its influence on the process of eutrophication of the mangrove channel. **Espaço de diálogos e práticas - Associação dos Geógrafos Brasileiros**, v. 16, p. 1-11, 2010.

OSORIO, V.; OLIVEIRA, W. Polyphosphates in commercial powder detergents. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 700-708, 2001.

PANTANO, G. et al. SUSTENTABILIDADE NO USO DO FÓSFORO: UMA QUESTÃO DE SEGURANÇA HÍDRICA E ALIMENTAR. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 732-740, 2016.

PAZ, T.; LOPES, F. L. **Lagoa de Araruama: Uma abordagem qualitativa para ocorrência de dinoflagelados potencialmente nocivos**. 2015. (Doutorado). Universidade Rural do Rio de Janeiro

PEREIRA; RODRIGUES, M. A. D.; DIAS, J. M. A. AN APPROACH TO THE CONTRIBUTION OF ANTHROPOGENIC ACTIONS FOR THE ARARUAMA LAGOONAL SYSTEM (SE BRAZIL) GEOMORPHOLOGICAL EVOLUTION. **Journal of Sedimentary Environments**, v. 3, n. 2, p. 108-120, Apr-Jun 2018.

PEREIRA; VEIGA, B.; DZIEDZIC, M. Avaliação da Influência do Fósforo e do Nitrogênio no Processo de Eutrofização de Grandes Reservatórios Estudo de Caso: Usina Hidrelétrica Foz do Areia. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 1, p. 43-52, 2013.

PERRIN, P. Physiography and surface formations of the East Fluminense Coast, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: KNOPPERS, B. A.; BIDONE, E. D., *et al* (Ed.). **Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems of Rio de Janeiro, Brazil**. Niterói: UFF/FINEP, 1999. p.11-23.

PRITCHARD, D. Estuarine circulation patterns. . **Proceedings of the American Society of Civil Engineering**v. 81, p. 711-717, 1955.

PROLAGOS. Sistemas de coleta e tratamento de esgoto. . <<http://www.prolagos.com.br/sistemas-de-coleta-e-tratamento-de-esgoto/>>, 2015.

PROTAZIO, L.; TANAKA, S. M. C. N.; CAVALCANTE, P. R. S. Avaliação de procedimentos de extração sequencial de fósforo em sedimentos. **Revista Analytica**, v. 8, p. 35-42, 2004.

RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTSCHI, P. H. Geochronology of sediments in the Sabine—Neches estuary, Texas, USA. **Oceanographic Literature Review**, v. 5, n. 43, p. 460, 1996.

REDFIELD, A. C. The Biological Control of Chemical Factors in the Environment. 46, 205-221. **American Scientist**, v. 46, p. 205-221, 1958.

RICKLEFS, R. E. **A Economia da Natureza**. 6. 2010. 424

RIVERA, E.; RODRIGUEZ, E. **Modelo Sistêmico para Compreender o Processo de Eutrofização em um Reservatório de Água**. 2003. 152 (Mestrado). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

RUTTENBERG, K. C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 37, n. 7, p. 1460-1482, 1992.

\_\_\_\_\_. The Global Phosphorus Cycle. In: (Ed.). **Treatise on Geochemistry**. 2, 2014. p.499-558.

RUTTENBERG, K. C.; CANFIELD, D. E. Chemical distribution of phosphorus in suspended particulate matter from twelve North American Rivers: evidence for bioavailability of particulate-P. **EOS, Trans., AGU**, v. 75, n. 3, p. 110, 1994.

SAAD, A. M. **Composição, distribuição espacial, dinâmica de populações de peixes e estatística pesqueira na lagoa hipersalina de Araruama, RJ**. 2003. 117 (Doutorado). Centro de Ciências Biológicas e Recursos Naturais, Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais.

SANTSCHI, P. et al. Chemical processes at the sediment-water interface. **Marine Chemistry**, v. 30, n. 1, p. 269-315, 1990.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Perfil dos ecossistemas litorâneos brasileiros com especial ênfase sobre os ecossistemas de manguezais. . **Publicação Especial do Instituto Oceanográfico de São Paulo**, v. 7, p. 1-16, 1989.

SCHMIDT, C.; BEHRENS, S.; KAPPLER, A. Ecosystem functioning from a geomicrobiological perspective – a conceptual framework for biogeochemical iron cycling. **Environmental Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 399, 2010.

SCHOLES, P.; MCINTOSH, J. The tale of two lakes: managing lake degradation, Rotorua lakes, New Zealand. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 135, p. 157-168, 2010.

SCHWEDT, S. **Taschenatlas der Umweltchemie**. 1996.

SCIGLIANO, B. **ESTUDO DO EQUILÍBRIO BIOGEOQUÍMICO DAS FORMAS DE FÓSFORO CONSIDERANDO SUA DISTRIBUIÇÃO, PARTIÇÃO E COMPORTAMENTO AO LONGO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANEIA-IGUAPE (SP) COMO FERRAMENTA PARA INDICAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL**. 2016. 132 (Mestrado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Oceanografia Química.

SEMADS, S. D. E. D. M. A. E. D. S.-. Bacias hidrográficas e recursos da Macrorregião 2 - Bacia da Baía de Sepetiba. Rio de Janeiro. **Projeto PLANÁGUA-SEMADS/GTZ**, p. 79, 2001.

SILVA, C.; MOZETO, A. A.; OVALLE, A. Distribution and fluxes as macrodetritus of phosphorus in red mangroves, Sepetiba Bay, Brazil. **Mangroves and Salt Marshes**, v. 2, p. 42, 1998.

SMIL, V. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. **Rev. Energy Environ.**, v. 25, n. 1, p. 53-88, 2000.

SNIS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos. Ministério do Meio Ambiente. <<http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=105>>, 2014.

SOARES, S. R. A.; BERNARDES, R. S.; NETTO, O. M. C. Relationship between water supply, sanitation, public health, and environment: elements for the formulation of a sanitary infrastructure planning model. **Cad. Saúde Pública** v. 18, n. 6, p. 1713-1724, 2002.

SOUZA. A erosão costeira e os desafios da gestão costeira no Brasil. **Journal of Integral Coastal Zone Management** v. 9, n. 1, p. 17-37, 2009.

SOUZA et al. Nutrient budgets and trophic state in a hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 57, p. 843-858, 2003.

STILLER, M.; NISSENBAUM, A. Geochemical investigation of phosphorus and nitrogen in the hypersaline Dead Sea. **Geochim. Cosmochim.**, v. 63, p. 3467-3475, 1999.

TEXEIRA, V. M. Dispersão e extensão urbana no município de Araruama: Uma análise da implantação de loteamentos residenciais voltados à atividade turística. **Cadernos do Desenvolvimento Fluminense, Rio de Janeiro.**, v. 1, p. 23-36, 2015.

TURCQ, B. et al. Origin and evolution of the Quaternary coastal plain between Guaratiba and Cabo Frio, State of Rio de Janeiro, Brazil. . In: (Ed.). **Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems of Rio de Janeiro, Brazil**. UFF/FINEP, Niterói: Knoppers, B. A., Bidone, E. D., Abrão, J. J., 1999. p.25-46.

TUREKIAN, K. K. The fate of metals in the oceans. **Geochimica et Cosmochimica** v. 41, p. 1149-1144, 1977.

TURNER, R. K.; SUBAK, S.; ADGER, W. Pressures, trends and impacts in coastal zones: interactions between socioeconomic and natural systems. **Environmental Management**, v. 20, n. 2, p. 159-173, 1996.

VIEIRA-CAMPOS, A. A.; COSTA, B. V. M.; YOGUI, G. T. Determinação gravimétrica do teor de carbonato de cálcio em amostras de solo e sedimento. Procedimento Operacional Padrão OrganoMAR-2017-01. **Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco**, p. 11, 2017.

WANG, C. et al. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. **Limnology**, v. 14, n. 2, p. 147157, 2013.

WARKEN, K. W. et al. The effects of shrimp trawling on sediment oxygen demand and the release of trace metals and nutrients from estuarine sediments. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 57, p. 25-42, 2002.

WASSERMAN. Metal distribution in a sub-tropical coastal lagoon: an statistical approach. **Les Colloques. Paris: INRA Editions**, v. 85, n. 76, 1997.

\_\_\_\_\_. The impact of a canal lock upon the water balance and the trophic state of Piratininga Lagoon, State of Rio de Janeiro, Brazil. **Série Geoquímica Ambiental**, v. 6, n. 1, p. 161-169, 1999.

\_\_\_\_\_. Avaliação ambiental da laguna de Araruama, para subsidiar um programa de recuperação e gestão. . **Relatório de Pesquisa. In: Avaliação ambiental em Araruama.** , 2006.

\_\_\_\_\_. Os programas de monitoramento da laguna de Araruama: avaliação integrada de mais de 10 anos de dados. Niterói, RJ: Comitê de Bacias Lagos São João. **Rede UFF de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - REMADS-UFF**, 2017.

WASSERMAN et al. Modelagem numérica do transporte litorâneo da Lagoa de Araruama - RJ. **LAGEMAR - UFF**, p. 1-6, 2000.

WASSERMAN et al. A qualidade da água e as mortandades de peixes na laguna de Araruama. **Rede UFF de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - REMADS-UFF**, 2017.

WU, X. et al. Restoration in northern Lake Gehu, a eutrophic lake in China. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**, v. 35, n. 6, p. 1417-1431, 2017.

YUK, J. H.; AOKI, S. I. Estimation of phosphorus flux in a stratified estuary using a mass balance model. **Coastal Engineering Journal**, v. 52, n. 3, p. 195-213, 2010.

ZHANG, Y. et al. Geochemistry of phosphorus in sediment cores from Sshili Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, p. 552-558, 2016.

ZHUANG, W. et al. Geochemical characteristics of phosphorus in surface sediments of two major Chinese mariculture areas: The Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island. **Marine Pollution Bulletin**, v. 83, n. 1, p. 343-351, Jun 2014.

ZOUMIS, T.; SCHMIDT, A. Contaminants in sediments: remobilization and demobilisation. **Science of the Total Environment**, v. 266, n. 1-3, p. 195-202, 2001.

## APÊNDICES

**Tabela 1.** Dados da extração sequencial de fósforo das estações de coleta da Laguna de Araruama e o material de referência NIST 1646a. Dados em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Estações	P-fa	P-fe	P-aut	P-det	P-org	P-Total
1	23,60545	13,56951	146,8724	<LD	10,8766	184,0473
2	57,29024	40,26134	43,45376	<LD	5,7585	141,0053
3	29,99655	13,9249	113,6614	<LD	6,8735	157,5828
4	81,34627	22,12132	150,9982	<LD	1,8643	254,4658
5	40,3683	21,02107	172,6778	<LD	4,964	234,0671
6	40,35574	12,19211	129,871	<LD	5,9517	182,4189
7	96,53246	56,4975	189,5696	<LD	10,9054	342,5996
8	39,58484	12,59801	195,5654	<LD	3,8691	247,7483
9	50,14124	13,94481	120,6993	<LD	8,27579	184,7854
10	13,25825	12,91605	41,39494	<LD	2,78675	67,56924
11	34,15069	13,15345	53,94033	<LD	1,8799	101,2445
12	29,45712	11,83549	41,52929	<LD	1,24297	82,8219
13	82,88932	17,42801	127,477	<LD	7,87338	227,7943
14	95,37449	16,90717	224,8824	<LD	19,86508	337,1641
15	190,4816	26,84641	204,8708	<LD	23,98659	422,1989
16	136,9726	35,57563	198,7917	<LD	20,35255	371,34
Nist 1646a	34,04308	18,29994	76,76469	<LD	2,96642	129,1077

**Tabela 2.** Granulometria dos sedimentos da Laguna de Araruama, em %.

<b>Estações</b>	<b>Silte e Argila (&lt; 63µm)</b>	<b>Areia e cascalho (&gt; 63µm)</b>
<b>1</b>	27,6%	72,3%
<b>2</b>	0,0%	100%
<b>3</b>	0,0%	100%
<b>4</b>	90,3%	9,7%
<b>5</b>	79,7%	20,3%
<b>6</b>	95,6%	4,4%
<b>7</b>	95,6%	4,4%
<b>8</b>	94,5%	5,5%
<b>9</b>	0,0%	100%
<b>10</b>	0,0%	100%
<b>11</b>	85,3%	14,7%
<b>12</b>	0,0%	100%
<b>13</b>	0,0%	100%
<b>14</b>	0,0%	100%
<b>15</b>	0,0%	100%
<b>16</b>	66,8%	33,2%

**TABELA 3.** MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN ENTRE AS VARIÁVEIS PROFUNDIDADE, Eh, pH, TEMPERATURA, UMIDADE, DENSIDADE DO SEDIMENTO, POROSIDADE, AREIA, SILTE/ARGILA, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO<sub>3</sub>), FÓSFORO FRACAMENTE ADSORVIDO (P<sub>fa</sub>), FÓSFORO LIGADO A FERRO (P<sub>fe</sub>), FÓSFORO LIGADO A APATITA AUTIGÊNICA E BIOGÊNICA (P<sub>aut</sub>), FÓSFORO ORGÂNICO (P<sub>org</sub>), FÓSFORO INORGÂNICO (P<sub>inorg</sub>) E FÓSFORO TOTAL (P-t) PARA A LAGOA DE ARARUAMA, A NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA P<0,05.

	Profundidade	Eh	pH	Temp	Salinidade	Umidade	D <sub>sed</sub>	Porosidade	Areia	Silte/Argila	MO	CaCO <sub>3</sub>	P <sub>fa</sub>	P <sub>fe</sub>	P <sub>aut</sub>	P <sub>org</sub>	P <sub>inorg</sub>	P-t	
Profundidade	1,000																		
Eh	-0,284	1,000																	
pH	-0,450	0,731	1,000																
Temperatura	-0,708	0,354	0,435	1,000															
Salinidade	0,528	-0,347	-0,255	-0,651	1,000														
Umidade	0,404	-0,409	-0,503	-0,108	-0,222	1,000													
D <sub>sed</sub>	0,000	-0,256	-0,084	0,240	0,097	-0,271	1,000												
Porosidade	0,376	-0,432	-0,496	-0,053	-0,216	0,975	-0,124	1,000											
Areia	-0,239	0,322	0,671	0,103	0,322	-0,726	0,274	-0,685	1,000										
Silte/Argila	0,239	-0,322	-0,671	-0,103	-0,322	0,726	-0,274	0,685	-1,000	1,000									
MO	0,471	-0,359	-0,393	-0,044	-0,090	0,912	-0,176	0,879	-0,522	0,522	1,000								
CaCO <sub>3</sub>	-0,029	0,425	0,703	0,083	-0,032	-0,047	-0,384	-0,074	0,478	-0,478	0,153	1,000							
P <sub>fa</sub>	-0,297	0,074	0,193	0,398	-0,547	0,388	-0,056	0,421	-0,058	0,058	0,341	0,231	1,000						
P <sub>fe</sub>	-0,054	0,097	0,004	0,239	-0,338	0,297	0,168	0,346	0,008	-0,008	0,285	-0,015	0,791	1,000					
P <sub>aut</sub>	-0,370	0,091	0,122	0,665	-0,727	0,506	-0,194	0,471	-0,325	0,325	0,500	0,131	0,691	0,426	1,000				
P <sub>org</sub>	-0,524	0,312	0,431	0,870	-0,662	0,079	0,332	0,171	0,159	-0,159	0,144	0,227	0,635	0,521	0,638	1,000			
P <sub>inorg</sub>	-0,494	0,381	0,623	0,590	-0,591	0,018	0,041	0,048	0,245	-0,245	0,093	0,498	0,455	0,191	0,575	0,703	1,000		
P-t	-0,327	0,059	0,116	0,613	-0,665	0,515	-0,109	0,495	-0,244	0,244	0,544	0,159	0,818	0,603	0,959	0,671	0,547	1,000	

**TABELA 4.** MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN ENTRE AS VARIÁVEIS PROFUNDIDADE, Eh, pH, TEMPERATURA, UMIDADE, DENSIDADE DO SEDIMENTO, POROSIDADE, AREIA, SILTE/ARGILA, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CARBONATO DE CÁLCIO ( $\text{CaCO}_3$ ), FÓSFORO FRACAMENTE ADSORVIDO ( $P_{fa}$ ), FÓSFORO LIGADO A FERRO ( $P_{fe}$ ), FÓSFORO LIGADO A APATITA AUTIGÊNICA E BIOGÊNICA ( $P_{aut}$ ), FÓSFORO ORGÂNICO ( $P_{org}$ ), FÓSFORO INORGÂNICO ( $P_{inorg}$ ) E FÓSFORO TOTAL (P-t) PARA A LAGUNA DE ARARUAMA, A NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA  $P < 0,1$ .

	Profundidade	Eh	pH	Temp	Salinidade	Umidade	$D_{sed}$	Porosidade	Areia	Silte/Argila	MO	$\text{CaCO}_3$	$P_{fa}$	$P_{fe}$	$P_{aut}$	$P_{org}$	$P_{inorg}$	P-t	
Profundidade	1,000																		
Eh	-0,284	1,000																	
pH	-0,450	0,731	1,000																
Temperatura	-0,708	0,354	0,435	1,000															
Salinidade	0,528	-0,347	-0,255	-0,651	1,000														
Umidade	0,404	-0,409	-0,503	-0,108	-0,222	1,000													
$D_{sed}$	0,000	-0,256	-0,084	0,240	0,097	-0,271	1,000												
Porosidade	0,376	-0,432	-0,496	-0,053	-0,216	0,975	-0,124	1,000											
Areia	-0,239	0,322	0,671	0,103	0,322	-0,726	0,274	-0,685	1,000										
Silte/Argila	0,239	-0,322	-0,671	-0,103	-0,322	0,726	-0,274	0,685	-1,000	1,000									
MO	0,471	-0,359	-0,393	-0,044	-0,090	0,912	-0,176	0,879	-0,522	0,522	1,000								
$\text{CaCO}_3$	-0,029	0,425	0,703	0,083	-0,032	-0,047	-0,384	-0,074	0,478	-0,478	0,153	1,000							
$P_{fa}$	-0,297	0,074	0,193	0,398	-0,547	0,388	-0,056	0,421	-0,058	0,058	0,341	0,231	1,000						
$P_{fe}$	-0,054	0,097	0,004	0,239	-0,338	0,297	0,168	0,346	0,008	-0,008	0,285	-0,015	0,791	1,000					
$P_{aut}$	-0,370	0,091	0,122	0,665	-0,727	0,506	-0,194	0,471	-0,325	0,325	0,500	0,131	0,691	0,426	1,000				
$P_{org}$	-0,524	0,312	0,431	0,870	-0,662	0,079	0,332	0,171	0,159	-0,159	0,144	0,227	0,635	0,521	0,638	1,000			
$P_{inorg}$	-0,494	0,381	0,623	0,590	-0,591	0,018	0,041	0,048	0,245	-0,245	0,093	0,498	0,455	0,191	0,575	0,703	1,000		
P-t	-0,327	0,059	0,116	0,613	-0,665	0,515	-0,109	0,495	-0,244	0,244	0,544	0,159	0,818	0,603	0,959	0,671	0,547	1,000	



## ANEXOS

### ANEXO A. PROCEDIMENTO ANALÍTICO DO MÉTODO SEDEX (RUTTENBERG, 1992), DESCRITO POR DIAS (2006).

#### A. REAGENTES

- **Solução de cloreto de magnésio 1 M (pH 8):** dissolver 203,30 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  em água deionizada e completar o volume para 1 L; ajustar o pH até 8 com solução 0,05 M de NaOH justamente antes do uso.

- **Solução de hidróxido de sódio 0,05 M** (para o ajuste do pH da solução anterior): dissolver 0,2 g de NaOH em água deionizada e completar o volume para 100 mL.

- **Solução de citrato de sódio 0,3 M:** dissolver 88,23 g de  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  em água deionizada e completar o volume para 1 L.

- **Solução de bicarbonato de sódio 1 M:** dissolver 84,01 g de  $NaHCO_3$  em água deionizada e completar o volume para 1 L.

- **Solução de citrato-bicarbonato (pH 7,6):** misturar 800 mL de solução de citrato de sódio 0,3 M com 100 mL de solução de bicarbonato de sódio 1 M (proporção de 40 mL de citrato para 5 mL de bicarbonato); ajustar o pH até 7,6 com solução de HCl 1 M justamente antes do uso.

- **Ditionito de sódio sólido ( $Na_2S_2O_4$ ).**

- **Solução ácida de cloreto férrico 1 M:** dissolver 27,032 g de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  em 25 mL de HCl concentrado, em seguida adicionar água deionizada até um volume final de 100 mL.

- **Reagente ácido sulfúrico:** dissolver 50 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (molibdato de amônio) em 500 mL de água deionizada, adicionar 400 mL de solução de ácido sulfúrico 10 N, em seguida diluir para 1 L e estocar em um frasco de polietileno.

- **Solução de ácido sulfúrico 10 N:** adicionar 277,63 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado em aproximadamente 500 mL de água deionizada, esperar esfriar e completar o volume para 1 L.

- **Solução de ácido sulfúrico 1 N:** transferir 100 mL de solução de ácido sulfúrico 10 N para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água deionizada.

- **Solução estoque de cloreto de estanho:** dissolver 7,581 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 25 mL de HCl concentrado, adicionar 2,42 mL de água deionizada e estocar em um pequeno frasco de polietileno no refrigerador.

- **Solução diluída de cloreto de estanho:** diluir 1 mL da solução estoque para 200 mL com solução de ácido sulfúrico 1 N justamente antes do uso.

- **Isobutanol p.a.**

- **Etanol p.a.**

- **Solução tampão de acetato 1 M (pH 4):** dissolver 136,08 g de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (acetato de sódio trihidratado) em 800 mL de água deionizada, ajustar o pH até 4,0 com ácido acético glacial p.a., transferir a solução para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água deionizada.

- **Solução de ácido clorídrico 1 M:** adicionar 82,78 mL de HCl concentrado em aproximadamente 500 mL de água deionizada, em seguida completar o volume para 1L.

- **Solução de nitrato de magnésio a 50% (m/v):** dissolver 50 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água deionizada e completar o volume para 100 mL.

## **B. DETALHES EXPERIMENTAIS DA EXTRAÇÃO**

### **1. PASSO I: MgCl<sub>2</sub> 1 M (pH 8) – FÓSFORO TROCÁVEL OU FRACAMENTE ADSORVIDO**

#### **a. PASSO I-A:**

i) Adicionar 50 mL de MgCl<sub>2</sub> 1 M (pH 8) em um tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL com tampa de enroscar, contendo 0,5 g de amostra de sedimento fino.

ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).

iii) Colocar em mesa agitadora por 2 horas.

iv) Centrifugar por 10 minutos a 3900 rpm (ou a 2000 rpm por 20 minutos).

v) Filtrar e coletar o sobrenadante:

A. Retirar o sobrenadante com uma pipeta automática de 5 mL (5 mililitros por vez).

B. Se não for possível retirar completamente o sobrenadante sem perturbar a amostra, anotar o volume residual, pois este poderá afetar potencialmente a análise da amostra e os cálculos de concentração.

C. Transferir o líquido diretamente para uma seringa de 60 cm<sup>3</sup> com um filtro adaptado na ponta possuindo 0,45 µm de porosidade e 25 mm de diâmetro.

D. Usar uma ponteira de pipeta e uma seringa para cada amostra.

E. Descartar em um béquer os primeiros 2 mL que passarem pelo filtro.

F. Coletar o restante do sobrenadante em frasco de polietileno de 20 mL, descartando o excesso.

vi) Medir fosfato no sobrenadante através do método de Koroleff (1983), mas antes acidificar com HCl 1 M até pH 1 (acidificação necessária somente para os extratos de MgCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e tampão de acetato).

#### **b. PASSO I-B:**

i) Adicionar 50 mL de MgCl<sub>2</sub> 1 M (pH 8) no tubo de centrífuga contendo a amostra

e o volume residual do passo anterior.

**ii)** Repetir os sub-passos (ii)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

**c. PASSO I-C:**

**i)** Adicionar 50 mL de H<sub>2</sub>O no tubo de centrifuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.

**ii)** Repetir os sub-passos (ii)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

**d. PASSO I-D:**

**i)** Adicionar 50 mL de H<sub>2</sub>O no tubo de centrifuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.

**ii)** Repetir os sub-passos (ii)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

**2. PASSO II: CDB (pH 7,6) – FÓSFORO LIGADO A FERRO**

**a. PASSO II-A:**

*Nota: neste passo é necessário preparar uma curva de calibração juntamente com as amostras, contendo de 0 a 22 Lg P/mL, em solução de citrato-bicarbonato (pH 7,6).*

**i)** Pesar 1,125 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ditionito de sódio) em um vidro de relógio.

**ii)** Transferir o ditionito para o tubo de centrifuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.

**iii)** Adicionar 45 mL de solução de citrato-bicarbonato (pH 7,6).

**iv)** Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).

**v)** Colocar em mesa agitadora por 8 horas.

**vi)** Centrifugar por 10 minutos a 3900 rpm (ou a 2000 rpm por 20 minutos).

**vii)** Filtrar e coletar todo o sobrenadante:

**A.** Retirar o sobrenadante com uma pipeta automática de 5 mL (5 mililitros por vez).

**B.** Se não for possível retirar completamente o sobrenadante sem perturbar a amostra, anotar o volume residual, pois este poderá afetar potencialmente a análise da amostra e os cálculos de concentração.

**C.** Transferir o líquido diretamente para uma seringa de 60 cm<sup>3</sup> com um filtro adaptado na ponta possuindo 0,45 µm de porosidade e 25 mm de diâmetro.

**D.** Usar uma ponteira de pipeta e uma seringa para cada amostra.

**E.** Coletar 25 mL do sobrenadante que passar pelo filtro em tubo de centrífuga limpo de 50 mL.

**F.** Coletar o restante do sobrenadante em frasco de polietileno de 20 mL e armazenar sob refrigeração para determinação de ferro dissolvido.

**G.** Adicionar 0,25 mL de FeCl<sub>3</sub> 1 M aos 25 mL do extrato coletado no tubo de centrífuga, um tratamento necessário para eliminar a interferência do citrato com a redução do complexo molibdato. Tampar os tubos e agitar para homogeneizar.

**H.** Destampar e observar até que o reagente branco, o qual ficará inicialmente claro, se torne amarelo (alguns dias). Isto indica que a reação está completa.

**I.** Transferir uma alíquota de 5 mL do extrato para um funil de decantação de 125 mL e diluir com água deionizada até um volume final de 15 mL.

**J.** Adicionar 5 mL do reagente ácido sulfúrico/molibdato e 10 mL de isobutanol p.a. Agitar por 2 minutos e descartar a fase aquosa depois de 5 minutos.

**K.** Lavar uma vez, por agitação, com 10 mL de ácido sulfúrico 1 N, descartando a fase aquosa.

**L.** Adicionar 15 mL de solução diluída de cloreto de estanho. Agitar por 1 minuto e descartar a fase aquosa.

**M.** Transferir a camada azul de isobutanol para um frasco volumétrico de 25 mL. Rinsar o funil e aferir o frasco com etanol p.a.

**N.** Deixar a cor desenvolver por 30 minutos. A cor é estável por, pelo menos, 4 horas.

**O.** Medir, por espectrofotometria de absorção molecular, a absorvância da solução em 720 nm.

**b. PASSO II-B:**

**i)** Adicionar 50 mL de MgCl<sub>2</sub> 1 M (pH 8) no tubo contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.

- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 2 horas.
- iv) Repetir os sub-passos (vi)-(vii) descritos para o PASSO II-A.

**c. PASSO II-C:**

- i) Adicionar 50 mL de H<sub>2</sub>O no tubo contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 2 horas.
- iv) Repetir os sub-passos (vi)-(vii) descritos para o PASSO II-A.

**3. PASSO III: TAMPÃO DE ACETATO (pH 4) – APATITA AUTIGÊNICA, APATITA BIOGÊNICA E FÓSFORO LIGADO A CaCO<sub>3</sub>**

**a. PASSO III-A:**

- i) Adicionar 50 mL de solução tampão de acetato (pH 4) no tubo de centrífuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 6 horas.
- iv) Repetir os sub-passos (iv)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

**b. PASSO III-B:**

Idêntico ao PASSO I-B.

**c. PASSO III-C:**

Idêntico ao PASSO I-B.

**d. PASSO III-D:**

Idêntico ao PASSO I-C.

#### **4. PASSO IV: HCl 1 M – APATITA DETRÍTICA E OUTRAS FASES REMANESCENTES DE FÓSFORO INORGÂNICO**

i) Adicionar 50 mL de HCl 1 M no tubo de centrífuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.

ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).

iii) Colocar em mesa agitadora por 16 horas.

iv) Repetir os sub-passos (iv)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

#### **5. PASSO V: IGNIÇÃO A 550°C/HCl 1 M – FÓSFORO ORGÂNICO**

i) Transferir quantitativamente o resíduo de sedimento do PASSO IV para um cadinho de cerâmica, rinsando o tubo de centrífuga e a espátula com pequenas quantidades de água deionizada para assegurar a completa transferência.

ii) Adicionar 1 mL de  $Mg(NO_3)_2$  50% (m/v).

iii) Deixar a amostra secando ao ar ou sob uma lâmpada aquecida, se desejar.

iv) Levar à mufla por 2 horas a 550°C.

v) Depois de resfriar, transferir o resíduo para um tubo de centrífuga limpo de 50 mL como descrito a seguir: adicionar 50 mL de HCl 1 M em um béquer de vidro limpo de 150 mL. Transferir a amostra do cadinho para o tubo com o auxílio de uma espátula e usar o HCl contido no béquer para rinsar a espátula e o cadinho. Repetir até toda a amostra ter sido transferida e o cadinho estiver limpo, então jogar o restante dos 50 mL iniciais de HCl no tubo. Menos que 1 mL de solução de HCl é perdida durante este procedimento se ele for feito cuidadosamente.

vi) Agitar o tubo manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).

vii) Colocar em mesa agitadora por 16 horas.

viii) Repetir os sub-passos (iv)-(vi) descritos para o PASSO I-A.