

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA

# DANIEL JADSON NORONHA LIMA

Frações de fósforo e sua disponibilidade em sedimentos de reservatórios no semiárido tropical brasileiro

Natal – RN 2020

# DANIEL JADSON NORONHA LIMA

# Frações de fósforo e sua disponibilidade em sedimentos de reservatórios no semiárido tropical brasileiro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Fabiana Oliveira de Araújo.

Natal – RN 2020

# Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN Sistema de Bibliotecas - SISBI

#### Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

```
Lima, Daniel Jádson Noronha.
Frações de fósforo e sua disponibilidade em sedimentos de
reservatórios no semiárido tropical brasileiro / Daniel Jádson
Noronha Lima. - Natal, 2020.
36f.: il.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal, 2020.
Orientador: Dr.ª Fabiana Oliveira de Araújo.
1. Eutrofização - Dissertação. 2. Fertilização interna -
Dissertação. 3. Extração do fósforo - Dissertação. 4. Composição
química - Dissertação. 5. Lagos artificiais rasos - Dissertação. I.
Araújo, Fabiana Oliveira de. II. Título.
```

Elaborado por Raimundo Muniz de Oliveira - CRB-15/429

# DANIEL JADSON NORONHA LIMA

# Frações de fósforo e sua disponibilidade em sedimentos de reservatórios no semiárido tropical brasileiro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental.

# **BANCA EXAMINADORA**

Falziana Oliveira de Araujo

Dr.ª Fabiana Oliveira de Araújo – Orientador

Rosemberg Fernandes de Menezes

Prof. Dr. Rosemberg Fernandes de Menezes - Examinador externo UFPB

Natália Pessoa Noyma

Dr.ª Natália Pessoa Noyma – Examinador externo UERJ

Natal, 19 de Junho de 2020

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – PPGESA e todos os professores que dele fazem parte. À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte através da bolsa ofertada ao programa, a partir da qual me mantive ao longo desses 2 anos, o que foi essencial para a realização desse sonho de concluir o mestrado.

À minha orientadora Dra. Fabiana Oliveira de Araújo por toda a ajuda, paciência, conselhos, correções, cobranças e pela a amizade ao longo desses anos de mestrado.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Vanessa Becker por ter me recebido tão bem em seu grupo (ELISA). A sua paixão e dedicação pela pesquisa são inspiração para todos que tiveram a oportunidade de fazer parte do ELISA.

Ao Prof. Dr. Rosemberg Fernandes de Menezes e o seu grupo por ter participado ativamente desse trabalho coletando as amostras e fornecendo dados do seu projeto, além das contribuições nas bancas de qualificação e defesa.

À Dra. Natália Pessoa Noyma pela participação e colaboração na banca da defesa.

Ao Prof. Dr. José Luiz de Attayde, bem como os pós graduandos Igor e Geovana do Programa de Pós-Graduação em Bioquímica da UFRN e Fábio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRN pela ajuda na liofilização das amostras.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do departamento de Engenharia de Matérias da UFRN pela realização das análises de FRX.

A todos os meus amigos do projeto ELISA (Estudos Limnológicos no Semiárido). A Jéssica Papera, Jade Lima e Herika Cavalcante por me ensinarem a fazer os ensaios e pela disposição em tirar dúvidas. As bolsistas Keyla e Percília pelo auxílio, sugestões e dedicação depositados para a realização dos ensaios de laboratório. Aos meus grandes amigos Diógenes e Fernanda por passarem juntamente comigo por todas as experiências boas e ruins do mestrado. Aos demais amigos, pela companhia no laboratório, fazendo um dia de trabalho ser mais leve e divertido: André (Dedé), Raul, Thais, Marina, Giulliana (Giu), Carlos, Zaíra. Todos

vocês contribuíram na realização desse trabalho. O meu mestrado foi muito mais feliz por ter conhecido cada um de vocês.

Aos funcionários Célia, Radmila, Nilton, Pedro e Sandro pela ajuda direta e indireta na realização deste trabalho e por todo o carinho que sempre tiveram por mim.

À minha família, por ser a base de tudo na minha vida, sempre me apoiando e incentivado a seguir os meus sonhos. Em especial aos meus pais João Sergio e Leneide; a minha irmã Dynara; meus avós Adelice, Antônio Noronha, Antônio Lima e Maria da Conceição e minhas tias Socorro, Solange e Lindomar.

À minha namorada Janaína por ser minha companheira e continuar me apoiando e amando mesmo nos momentos mais difíceis. Obrigado pela paciência.

Aos amigos com quem morei ao longo desses anos, em especial Danilo, Gustavo, Heitor, Lauro, Lucas e Izauro vocês foram uma segunda família para mim.

# Frações de fósforo e sua disponibilidade em sedimentos de reservatórios no semiárido tropical brasileiro

Resumo: O fósforo (P) armazenado nos sedimentos de lagos eutrofizados pode ser uma importante fonte desse nutriente para o enriquecimento da coluna de água e contribuir na persistência da eutrofização desses ambientes, mesmo após a redução de fontes externas. Dessa forma, para uma restauração bem sucedida nesses corpos hídricos, também é necessário o controle dessa carga interna. Para isso, é essencial que se conheça a composição química e a carga móvel de P presentes nos sedimentos. Em lagos artificiais (reservatórios) no semiárido tropical esse mecanismo de fertilização interna é especialmente importante durante períodos de seca, onde entrada externa de P é reduzida devido a escassez de chuvas. Assim, este estudo teve como objetivo quantificar as frações de P e a composição química nos sedimentos de oito reservatórios eutrofizados localizados no semiárido tropical do nordeste brasileiro, com a finalidade de avaliar a carga interna disponível para a manutenção do estado trófico desses corpos hídricos. Para isso, foram realizadas análises de fracionamento químico para a determinação das frações de P presentes nos sedimentos e de Fluorescência de Raios - X (FRX) para se analisar a composição química dos mesmos. A carga de fósforo total (PT) nos sedimentos variou de 593,17 a 1222,12 µg g<sup>-1</sup> DW (peso seco), sendo que cerca de 35 a 46% desse conteúdo estava associado a formas de P potencialmente móveis. As frações mais abundantes foram o P-NaOH (25% a 37% do PT), que representa formas de P ligadas óxidos de Fe e Al não redutíveis, e o P-BD (23% a 30% do PT), que está relacionado a formas de P sensível a condições redutoras, principalmente óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. A maior abundância dessas duas frações condiz com a composição química que aponta uma grande presença de  $AI_2O_3$  (25,27% ± 2,19%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22,56% ± 2,95%) nos sedimentos. De forma geral, as frações de P apresentaram a seguinte ordem decrescente na maioria dos reservatórios: P-NaOH > P-BD > P-Humic > NRP > P-Res > P-HCl > P-Water. A alta carga de P nos associada a formas potencialmente sedimentos investigados móveis е características ambientais comuns nesses corpos hídricos da região semiárida, que normalmente favorecem a sua liberação, são fatores que indicam que o mecanismo da fertilização interna pode estar atuando nesses ambientes.

**Palavras-Chave:** Eutrofização, Fertilização interna, Extração do fósforo, Composição química, Lagos artificiais rasos.

# Phosphorus fractions and their availability in reservoir sediments in the Brazilian tropical semiarid

Abstract: The Phosphorus (P) stored in eutrophic lake sediments can be an important source of this nutrient for the enrichment of the water column and contribute to the persistence of eutrophication in these environments, even after the reduction of external sources. Thus for the restoration of these water bodies to be successful, it is also necessary to control their internal load. Therefore, it is essential to know the chemical composition and the mobile load of P present in the sediments. In artificial lakes (reservoirs) in the tropical semiarid region, the internal loading mechanism is especially important during periods of drought, where external input from P is reduced due to scarcity of rainfall. Thus, this study aimed to quantify the P fractions and the chemical composition in the sediments of eight eutrophic reservoirs located in the tropical semiarid region of northeastern Brazil, in order to evaluate the internal load available for the maintenance of the trophic status of these water bodies. For this, sequential fractionation extractions were performed to determine the fractions of P present in the sediments and the X-ray fluorescence (XRF) to analyze their chemical composition. The total phosphorus (TP) content in the sediments varied from 593,17 to 1222,12 µg g<sup>-1</sup> DW (dry wet), and 35 to 46% of this content was associated with potentially mobile forms of P. The most abundant fractions were P-NaOH (25% to 37% of TP), representing non-reducible forms of P-Fe and -AI oxides, and P-BD (23% to 30% of TP), which is related to forms of P sensitive to reducing conditions, mainly Fe and Mn oxides and hydroxides. The greater abundance of these two fractions is consistent with the chemical composition that points to a large presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25,27%  $\pm$  2,19%) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22,56%  $\pm$  2,95%) in the sediments. In general, the P fractions presented the following decreasing order in most reservoirs: P-NaOH > P-BD > P-Humic > NRP > P-Res > P-HCl > P-Water. The high P pool in the investigated sediments associated with potentially mobile forms and common environmental characteristics in these water bodies in the semiarid region, that normally favor their release, are factors that indicate that the internal loading mechanism may be acting in these environments.

**Keywords:** Eutrophication, Internal loading, Phosphorus extraction, Chemical composition, Shallow artificial lakes.

# Lista de Figuras

| Fig.1: Localização dos oito reservatórios na bacia hidrográfica do Piancó-Piranhas- |
|---|
| Açu situada no nordeste brasileiro e os tipos de solo da região15                   |
|   |
| Fig.2: Conteúdo das frações de P nos sedimentos dos reservatórios estudados (a) e   |
| o seu percentual relativo no fósforo total (b)19                                    |
|   |

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros da morfometria e qualidade da água dos oito reservatórios emjaneiro de 2016 (Rocha Junior et al., 2018).16

Tabela 2: Composição química dos sedimentos dos reservatórios estudados,determinada por Fluorescência de Raios – X (FRX).19

Tabela 3: Matriz correlação entre os teores de óxidos e as frações de P presentes nos sedimentos. As correlações significativas (correlação de Pearson,  $p \le 0.05$ ) são destacadas em negrito. As correlações não significativas estão em cinza claro. .....20

# Sumário

| 1.               | Intr                    | odução  | 11             |
|------------------|-------------------------|---|----------------|
| 2.               | Ma                      | teriais e métodos   | 14             |
| 2                | 2.1                     | Área de estudo  | 14             |
| 2                | 2.2                     | Amostragem do sedimento   | 16             |
| 2                | 2.3                     | Frações de fósforo no sedimento   | 16             |
| 2                | 2.4                     | Composição química do sedimento   | 17             |
| 2                | 2.5                     | Análise estatística   | 18             |
| 3.               | Res                     | sultados  | 18             |
| 4.               | Dis                     | cussão  | 20             |
| 5.               | Cor                     | nclusão   | 26             |
| 6.               | Ref                     | ferências   | 26             |
| Ap<br>do:<br>(e) | êndio<br>s res<br>, P-H | ce A: Teores médios e desvio padrão das frações de fósforo nos sedimento<br>ervatórios estudados: P-Water (a), P-BD (b), NRP (c), P-NaOH (d), P-Humi<br>ICI (f) e P-Res (g) | os<br>c<br>.35 |

### 1. Introdução

A eutrofização é um problema grave, que afeta a qualidade de diversos corpos hídricos em todo mundo, ocasionado pelo enriquecimento por nitrogênio (N) e fósforo (P), que são elementos essenciais para realização da fotossíntese pelos produtores primários (Smith, 2003). O aumento desses nutrientes pode causar inúmeros efeitos adversos nesses ecossistemas: maior produtividade e biomassa algal, depleção do oxigênio dissolvido, redução da transparência da água, perda da biodiversidade, mortandade de peixes, mudanças na cor e odor, dominância do fitoplâncton por cianobactérias, produção de toxinas, comprometimento de atividades econômicas e riscos à saúde humana (Dodds et al., 2009; Paerl & Otten, 2013; Smith, 2003).

O P é considerado, na maior parte das vezes, o nutriente limitante da produção primária, sendo o seu controle fator chave na restauração de ambientes eutrofizados (Hecky & Kilham, 1988; Schindler et al., 2008, 1973). Embora, o N também possa ser um nutriente limitante (Elser et al., 2007; Howarth & Marino, 2006), o seu controle é mais difícil, uma vez que alguns gêneros de cianobactérias podem fixá-lo diretamente da atmosfera para a coluna de água (Schindler et al., 2008). Devido a maior facilidade no controle, muitos projetos de restauração focam no manejo das fontes de P (Jensen et al., 2015; Jeppesen et al., 2005; Lürling & van Oosterhout, 2013; Reitzel et al., 2005; Waajen et al., 2016; Yu et al., 2017).

As fontes externas de aporte de P nos corpos hídricos podem ser pontuais, como a descarga de efluentes domésticos e industriais; ou difusas, originadas do uso da terra, como a agricultura (fertilizantes e pesticidas) e pecuária (esterco) (Carpenter et al., 1998), e o intemperismo de rochas fosfatadas (Golterman, 1973). O P presente no solo é transportado para esses sistemas, principalmente através da erosão e escoamento superficial (Sharpley et al., 2001).

A primeira medida para se combater a eutrofização é cessar a entrada desse nutriente nos corpos aquáticos (Jeppesen et al., 2007). Contudo, isso pode não ser o suficiente, uma vez que diversos trabalhos mostram que a recuperação desses ambientes pode ser bastante demorada, chegando a durar décadas, mesmo após a redução dessas fontes externas (Jeppesen et al., 2005; Søndergaard et al., 1999; Welch & Cooke, 2005). Isso ocorre porque o P acumulado no sedimento durante o período de elevado aporte externo pode retornar para a coluna de água e ficar novamente disponível para assimilação primária, mecanismo conhecido como fertilização interna (Sondergaard et al., 2001; Søndergaard et al., 2003).

No sedimento, o fósforo pode ser transformado e armazenado em diferentes frações de acordo com as condições físicas, químicas e biológicas encontradas (Boström et al., 1988; Holtan et al., 1988). A presença de elementos com capacidade de ligação ao P, como o ferro (Fe), alumínio (Al), cálcio (Ca), manganês (Mn), argilominerais, matéria orgânica e outros, podem influenciar nas interações desse nutriente no sedimento (Søndergaard et al., 1996). Além disso, diversos outros fatores também podem afetar esses processos, como: as condições redox (Christophoridis & Fytianos, 2006; Mortimer, 1941; Rydin, 2000), o pH (Jin et al., 2006; Lijklema, 1980; Reitzel et al., 2013), a temperatura (Jensen & Andersen, 1992; Wu et al., 2014), a ressuspensão (Kristensen et al., 1992; Reitzel et al., 2013), a bioturbação (Araújo et al., 2016) e a atividade microbiana (Pettersson, 1998), que podem promover a liberação ou retenção das formas de P mais lábeis (móveis) (Boström, 1984). Dessa forma, o sedimento pode atuar tanto como fonte quanto como sumidouro desse nutriente para a coluna de água.

O fósforo pode ser encontrado no sedimento tanto em formas inorgânicas quanto orgânicas, com diferentes graus de disponibilidade, sendo as principais: o P solúvel e fracamente adsorvido ao sedimento, contido na água intersticial; P sensível à condições redutoras, normalmente adsorvido a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês; P associado a óxidos de hidróxidos de alumínio e ferro não redutível, liberável em pH alcalino; P ligado ao cálcio (carbonatos e apatita), liberável em pH ácido; P residual de difícil liberação e P orgânico, que inclui complexos húmicos e fúlvicos, ésteres de fosfato, fosfatos de açúcar, fitato e outros compostos (Paludan & Jensen, 1995; Pardo et al., 2003; Rydin, 2000). Diante disso, o conhecimento da carga total de P no sedimento não é o suficiente para se determinar com exatidão o seu potencial como fonte interna, sendo necessário quantificar as suas diferentes formas, pois se permite avaliar qual parte desse total realmente tem disponibilidade para ser liberada (móvel) e qual será permanentemente imobilizada (Lukkari et al., 2007b). Assim, diversas metodologias de fracionamento químico são comumente utilizadas para separar diferentes frações operacionais de P nos sedimentos de acordo com sua disponibilidade (Jensen & Thamdrup, 1993; Lukkari et al., 2007a; Paludan & Jensen, 1995; Psenner et al., 1984; Ruban et al., 2001).

O conhecimento da carga de P móvel e da composição química dos sedimentos é essencial para o manejo dos lagos eutrofizados, pois serve de suporte para a escolha de melhores técnicas de restauração adaptadas a esses ambientes. Diversos trabalhos utilizam essas informações para a dosagem de produtos químicos com o objetivo de bloquear a fertilização interna, como a adição de alumínio (Jensen et al., 2015; Lin et al., 2017), de cálcio (Dittrich et al., 2011; Song et al., 2020) e de argila modificada com lantânio (Phoslock®; Lürling & van Oosterhout, 2013; Meis et al., 2012). A carga de P móvel normalmente considerada nesses projetos de restauração corresponde a soma das frações de P fracamente adsorvido, sensível a condições redutoras e orgânica (Jensen et al., 2015; Lin et al., 2017; Meis et al., 2012).

A região semiárida brasileira é caracterizada por rios intermitentes e longos períodos de escassez hídrica, sendo necessário a construção de reservatórios artificiais para armazenar água para diversos usos múltiplos, como: abastecimento humano, pesca, irrigação e pecuária (Barbosa et al., 2012). A eutrofização tem sido relatada como uma das principais causas de degradação desses corpos hídricos nessa região (Bouvy et al., 2000, 1999; Dantas et al., 2012; Medeiros et al., 2015). Esses ambientes recebem altas cargas de nutrientes oriundas de efluentes domésticos e do uso do solo das suas bacias para atividades antrópicas, como a agriculta e a pecuária, muitas dessas ocorrendo nas faixas marginais dos seus cursos de água (ANA, 2016).

Características comuns nos reservatórios dessa região, como baixa pluviosidade anual, elevadas temperaturas, altas taxas de evaporação, longos períodos de retenção hidráulica, pequena profundidade e pH elevado, tornam esses sistemas consideravelmente mais vulneráveis a eutrofização (Barbosa et al., 2012). Além disso, a ocorrência de eventos hidrológicos extremos na região como chuvas fortes e secas severas podem agravar esse problema (Figueiredo & Becker, 2018). Chuvas intensas de curta duração levam a maior erosão do solo, aumentando a carga externa de P nos lagos (Moss et al., 2011), enquanto que secas prolongadas reduzem os níveis de água e concentra os nutrientes (Rocha Junior et al., 2018). Durante os períodos de seca, o aporte externo de P é reduzido devido à escassez de chuvas e a carga acumulada nos sedimentos pode se tornar uma importante fonte interna de P em lagos rasos no semiárido e dificultar o restabelecimento da sua qualidade (Coppens et al., 2016). Modelos de mudanças climáticas preveem

maior frequência e intensidade das secas nessa região com o aquecimento global (IPCC, 2014; Marengo et al., 2009), que aumentará a importância relativa dessa fertilização interna nesses sistemas. Dessa forma, o conhecimento dessa carga interna potencial é essencial para subsidiar projetos de manejo da eutrofização mais adequados a esses ambientes.

Estudos sobre as frações de P nos sedimentos de lagos temperados já são bastantes difundidos (Jin et al., 2006; Pettersson, 1998; Rydin, 2000; Søndergaard et al., 1996; Tu et al., 2019; Wang et al., 2006), enquanto que em lagos de regiões semiáridas há escassez nessas informações (Cavalcante et al., 2018; Moura et al., 2020), apesar de pesquisas apontar um alto potencial de fertilização interna nos sedimentos desse clima (Cavalcante et al., 2018; Sánchez-Carrillo et al., 2007; Townsend, 1999). Dessa forma, esse trabalho visa somar conhecimento sobre o P no sedimento em reservatórios de uma região semiárida tropical. Para isso, o objetivo deste estudo foi quantificar as frações de P e a composição química dos sedimentos de oito reservatórios eutrofizados localizados no semiárido tropical do nordeste brasileiro, com a finalidade de avaliar a carga interna disponível para a manutenção das condições tróficas desses corpos hídricos.

# 2. Materiais e métodos

### 2.1 Área de estudo

Nosso estudo foi realizado em oito lagos artificiais (reservatórios) na bacia hidrográfica do rio Piancó-Piranhas-Açu (05-08°S e 36-39°W) localizada na região semiárida do nordeste brasileiro (Fig.1). A bacia de drenagem tem área de aproximadamente 43.682 km<sup>2</sup> e abrange, parcial ou totalmente, 132 municípios dos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte, possuindo uma população estimada de 1.406.808 habitantes (ANA, 2016). O clima da região é semiárido tropical, pela classificação de Köppen's (BS'h'; Alvares et al., 2013), caracterizado por precipitações médias anuais baixas e irregulares, temperatura elevada e altas taxas de evapotranspiração, que ocasionam um balanço hídrico negativo durante boa parte do ano.

Os reservatórios Bruscas (BRU, 07°32'42"S 38°09'42"W), Cachoeira dos Alves (CAC, 07°19'15"S 38°13'51"W), Condado (CON, 07°33'32"S 38°33'04"W), Jenipapeiro (JEN, 07°19'36"S 37°45'33"W), Piranhas (PIR, 07°30'04"S 38°26'36"W),

Saco (SAC, 07°30'56"S 38°02'53"W), Serra Vermelha I (SER, 07°32'34"S 38°31'01"W) e Vazante (VAZ, 07°25'06"S 38°21'55"W) estão inseridos na sub-bacia do Piancó (Fig.1), que possui uma precipitação média anual de 700 mm, concentrada principalmente nos meses de fevereiro a maio e com alta variabilidade interanual, e uma evapotranspiração que pode chegar a 2000 mm ano<sup>-1</sup> (ANA, 2010). As bacias de drenagem de todos os reservatórios estão inseridas no mesmo tipo de solo (Neossolos Litólicos, Fig.1). Esses solos são caracterizados por serem rasos, pouco desenvolvidos, com baixa atuação do intemperismo químico, não hidromórficos, textura predominantemente média, presença de afloramentos rochosos e com grande suscetibilidade à erosão (EMBRAPA, 2006).



Fig.1: Localização dos oito reservatórios na bacia hidrográfica do Piancó-Piranhas-Açu situada no nordeste brasileiro e os tipos de solo da região.

Reservatórios: Bruscas (BRU), Cachoeira dos Alves (CAC), Condado (CON), Jenipapeiro (JEN), Piranhas (PIR), Saco (SAC), Serra Vermelha I (SER) e Vazante (VAZ).

Durante o período de 2012 à 2016 o semiárido do nordeste brasileiro foi afetado por uma seca prolongada, sendo uma das mais severas já registradas na região (Marengo et al., 2018). Por causa disso, na data da realização do estudo

(janeiro de 2016) os reservatórios estavam com menos de 40% da sua capacidade máxima de armazenamento e mais rasos (Tabela 1). A temperatura média das águas foi de 29,5 °C (±0,6 °C).

Cap PT Área Vol Vol NT z Chl-a OD Res pН Máx (mg L<sup>-1</sup>) (km²) (10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>) (m) (µg L<sup>-1</sup>) (µg L<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>) (%) (10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>) 18,4 27,3 81,7 CON 35,0 3,1 6,4 3,3 1,1 6,1 9,5 SER 11,8 119,3 178,3 2,0 1,6 0,8 6,7 4,3 5,3 9,5 BRU 76,7 38.2 3.1 9,1 23,7 13,5 42,0 0,9 6.6 8.5 PIR 25,7 2,3 5,5 21,3 15,1 10,8 65,0 0,7 4,1 9,5 SAC 97.5 6,4 22,2 22,8 25.3 7,8 56,7 0,6 4.6 10,2 JEN 70,8 6,9 12,5 17,1 65,0 10,2 17,7 6,3 0,9 6,6 VAZ 9,1 1,3 3,3 36,1 6,5 9,1 63,3 0,9 4,7 7,3 CAC 10,6 2,1 0,3 173,9 0.2 1.5 243,3 1,7 --

Tabela 1: Parâmetros da morfometria e qualidade da água dos oito reservatórios em janeiro de 2016 (Rocha Junior et al., 2018).

Reservatórios (Res): Condado (CON), Serra Vermelha I (SER), Bruscas (BRU), Piranhas (PIR), Saco (SAC), Jenipapeiro (JEN), Vazante (VAZ) e Cachoeira dos Alves (CAC).

Parâmetros: Cap Máx = Capacidade máxima de armazenamento; Área = Área superficial total; Vol = Volume; z = Profundidade do ponto de coleta; Chl-a = Clorofila-a; PT = Fósforo Total; NT = Nitrogênio Total; OD = Oxigênio Dissolvido na superfície e pH = potencial hidrogeniônico.

#### 2.2 Amostragem do sedimento

Em janeiro de 2016, os sedimentos foram coletados em um único ponto próximo aos barramentos dos reservatórios. Essa escolha foi devido aos baixos volumes e, consequentemente, as áreas superficiais reduzidas na data da amostragem (Tabela 1), além disso a localização desses pontos também era próxima as saídas de captação, que são zonas de confluência de escoamentos sendo, portanto, locais cruciais de acúmulo de sedimentos. Para as coletas foi utilizado um amostrador de sedimento Kajak manual, com tubo de 50 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro, sendo recolhido os 10 cm superficiais, pois essa é a camada normalmente considerada ativa no sedimento (Reitzel et al., 2005; Wang et al., 2006). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos selados e mantidas resfriadas durante o transporte até o laboratório onde foram congeladas. Antes das análises, as amostras foram homogeneizadas e submetidas ao processo de liofilização.

A determinação das frações de fósforo (P) presentes em cada um dos sedimentos foi realizada através da metodologia de extração sequencial em cinco etapas de Paludan & Jensen (1995), com pequenas modificações (Cavalcante et al., 2018), que consiste na utilização sucessiva de diferentes substâncias extratoras apropriadas a cada fração. Esse procedimento foi escolhido por enfatizar formas de P sensíveis a condições redox e orgânicas, que são frações de interesse em relação à sua liberação do sedimento.

O procedimento todo foi realizado com 1 g de sedimento liofilizado (peso seco, DW) para cada amostra (reservatório) em três réplicas analíticas. A primeira etapa remove o P fracamente adsorvido (P-Water; NRP-Water). A segunda o P sensível a condições redox, principalmente óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (P-BD; NRP-BD). A terceira o P ligado a óxidos metálicos não redutíveis, principalmente Fe e Al (P-NaOH), compostos húmicos (P-Humic) e outras formas orgânicas (NRP-NaOH). A quarta o P ligado a minerais de Ca e Mg, principalmente apatita e carbonatos (P-HCI). Por último, extrai o P residual, que corresponde a formas mais refratárias com baixíssimo potencial de mobilidade (P-Res). Após cada extração, todos os extratos foram filtrados através de uma membrana de 0,45 µm de porosidade (nitrocelulose; Unifil®). Em seguida, o fósforo reativo solúvel (SRP) foi determinado em todas as frações através do método de Murphy & Riley (1962) e o fósforo dissolvido total (TDP) apenas para as três primeiras usando a metodologia de Valderrama (1981). O fósforo não reativo (NRP) foi calculado pela diferença entre o TDP e SRP nas frações P-Water, P-BD e P-NaOH, e corresponde a parte orgânica de cada uma delas. Para informações detalhadas sobre o procedimento de extração sequencial, consultar Cavalcante e colaboradores (2018).

Neste estudo, a carga de P considerada móvel, que define o potencial de fertilização interna do sedimento, corresponde a soma dos SRP das duas primeiras etapas (P-Water e P-BD) e os NRP das três primeiras (NRP-Water, NRP-BD e NRP-NaOH), seguindo o recomendável por Lukkari e colaboradores (2007a), Reitzel e colaboradores (2005) e Rydin (2000).

# 2.4 Composição química do sedimento

Os teores dos óxidos de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de cálcio (CaO), de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de magnésio (MgO), de manganês (MnO) e de sílica (SiO<sub>2</sub>) foram determinados através de Espectrometria de Fluorescência de Raios – X (FRX) em amostras

liofilizadas dos sedimentos. Para a análise do FRX, as amostras foram divididas em finas camadas de seção transversal de 1 cm<sup>2</sup> e transferidas para as lâminas de análise do equipamento tipo EDX – 720, Shimadzu, em uma atmosfera de vácuo e desenvolvido o método semiquantitativo para a determinação dos óxidos. O procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais (Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil). Os resultados foram expressos em percentual de cada óxido por peso seco do sedimento (DW%).

# 2.5 Análise estatística

Com a finalidade de se explorar as relações entre as frações de P e os teores dos óxidos no sedimento dos reservatórios, foram realizadas correlações de Pearson. Para isso, esses dados foram previamente transformados em log (x+1) e testados quanto a normalidade.

#### 3. Resultados

O P total presente nos sedimentos variou de 593,17 a 1222,12  $\mu$ g g<sup>-1</sup> DW, seguindo a ordem decrescente dos reservatórios: CON > SER > BRU > PIR > SAC > JEN > VAZ > CAC (Fig.2a). Desse total, o conteúdo de P considerado potencialmente móvel ficou entre 35% a 46% (Fig.2b), variando de 241,97 a 558,49  $\mu$ g g<sup>-1</sup> DW.

De maneira geral, a abundância das frações de P seguiu a ordem decrescente: P-NaOH > P-BD > P-Humic > NRP > P-Res > P-HCl > P-Water (Fig.2). O P-Water constituiu menos de 1% do P total em todos os reservatórios, com valores entre 4,36 a 8,14  $\mu$ g g<sup>-1</sup> DW. O P-BD variou de 150,79 a 342,26  $\mu$ g g<sup>-1</sup> DW, sendo a segunda maior fração, representando de 23% a 30% do total. Essa porção tem maior importância por formar cerca de 49% a 73% do P potencialmente móvel dos sedimentos. O NRP variou de 80,82 a 208,84  $\mu$ g g<sup>-1</sup> DW, representando de 10% a 23% do total. Essa fração foi composta pela soma do P não reativo das três primeiras etapas e corresponde a formas orgânicas mais facilmente liberáveis, compondo de 27% a 49% do P potencialmente móvel. O P-NaOH foi a fração mais abundante na maioria dos reservatórios, variando de 148,39 a 374,09  $\mu$ g g<sup>-1</sup> DW, representando de 25% a 37% do total, com exceção de CAC e SER que apresentaram o P-BD ligeiramente superior. O P-Humic variou de 70,57 a 135,59  $\mu$ g g<sup>-1</sup> DW, representando de 10% a 17% do total. O P-HCI variou de 16,89 a 122,87  $\mu$ g

 $g^{-1}$  DW, representando de 2% a 11% do total. E o P-Res variou de 51,85 a 120,97 µg  $g^{-1}$  DW, representando de 8% a 12% do total (Apêndice A).



Fig.2: Conteúdo das frações de P nos sedimentos dos reservatórios estudados (a) e o seu percentual relativo no fósforo total (b).

Reservatórios: Condado (CON), Serra Vermelha I (SER), Bruscas (BRU), Piranhas (PIR), Saco (SAC), Jenipapeiro (JEN), Vazante (VAZ) e Cachoeira dos Alves (CAC).

Os teores de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de cálcio (CaO), de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de magnésio (MgO), de manganês (MnO) e de sílica (SiO<sub>2</sub>) determinados nas amostras estudadas através do FRX estão expressos na Tabela 2. A composição desses óxidos foi semelhante nos diferentes sedimentos seguindo a ordem decrescente de abundância para a maioria dos reservatórios: SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO > CaO > MnO.

|     | Teores dos óxidos (DW %) |                                |                                |      |      |      |  |  |  |
|-----|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|--|--|--|
|     | SiO <sub>2</sub>         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | MnO  |  |  |  |
| CON | 41,96                    | 23,61                          | 22,83                          | 1,69 | 0,92 | 0,36 |  |  |  |
| SER | 41,79                    | 21,38                          | 24,25                          | 1,81 | 1,47 | 0,28 |  |  |  |
| BRU | 38,36                    | 25,24                          | 26,24                          | 0,91 | 0,55 | 0,55 |  |  |  |
| PIR | 40,36                    | 25,24                          | 23,74                          | 2,42 | 0,65 | 0,24 |  |  |  |
| SAC | 40,34                    | 25,82                          | 25,48                          | 1,03 | 0,59 | 0,20 |  |  |  |
| JEN | 45,56                    | 25,92                          | 18,75                          | 1,09 | 0,82 | 0,19 |  |  |  |
| VAZ | 44,34                    | 29,09                          | 18,52                          | 1,25 | 0,70 | 0,21 |  |  |  |
| CAC | 44,47                    | 25,82                          | 20,68                          | 1,47 | 1,19 | 0,29 |  |  |  |

Tabela 2: Composição química dos sedimentos dos reservatórios estudados, determinada por Fluorescência de Raios – X (FRX).

Reservatórios: Condado (CON), Serra Vermelha I (SER), Bruscas (BRU), Piranhas (PIR), Saco (SAC), Jenipapeiro (JEN), Vazante (VAZ) e Cachoeira dos Alves (CAC).

As correlações de Pearson obtidas entre as frações de P e os teores de óxidos nos sedimentos dos reservatórios estudados estão expressas na Tabela 3.

|                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | CaO   | MnO   | P-<br>Total | P-<br>Water | P-<br>BD | P-<br>NaOH | NRP   | P-<br>Humic | P-<br>HCI | P-<br>Res |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------|-------------|----------|------------|-------|-------------|-----------|-----------|
| SiO <sub>2</sub> | 0,31                           | -0,93                          | -0,01 | 0,43  | -0,61 | -0,61       | 0,20        | -0,46    | -0,82      | 0,02  | -0,90       | 0,25      | -0,59     |
| $AI_2O_3$        |                                | -0,55                          | -0,41 | -0,62 | -0,28 | -0,79       | -0,16       | -0,72    | -0,58      | -0,42 | -0,32       | -0,79     | -0,91     |
| $Fe_2O_3$        |                                |                                | 0,06  | -0,16 | 0,54  | 0,69        | 0,23        | 0,49     | 0,81       | 0,08  | 0,91        | -0,04     | 0,77      |
| MgO              |                                |                                |       | 0,39  | -0,20 | 0,37        | 0,40        | 0,62     | 0,22       | 0,05  | 0,02        | 0,56      | 0,10      |
| CaO              |                                |                                |       |       | -0,11 | 0,14        | -0,21       | 0,28     | -0,20      | 0,05  | -0,25       | 0,84      | 0,37      |
| MnO              |                                |                                |       |       |       | 0,44        | 0,49        | 0,41     | 0,47       | 0,02  | 0,54        | -0,05     | 0,56      |

Tabela 3: Matriz correlação entre os teores de óxidos e as frações de P presentes nos sedimentos. As correlações significativas (correlação de Pearson,  $p \le 0.05$ ) são destacadas em negrito. As correlações não significativas estão em cinza claro.

### 4. Discussão

Os sedimentos analisados neste estudo são caracterizados por altos teores de fósforo associados a frações móveis, indicando que podem atuar como fonte interna desse nutriente para a coluna de água dos reservatórios. As altas concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas suas composições químicas refletem na maior presença de formas de P normalmente associadas a esses óxidos em frações mais facilmente liberáveis (biodisponíveis).

As concentrações de fósforo variaram entre os reservatórios, provavelmente devido a diferenças na produtividade, morfometria e de contribuições antropogênicas nesses ambientes. As altas cargas de fósforo total encontradas nos sedimentos deste estudo estão dentro de intervalos de concentrações comumente relatadas para lagos rasos de outras regiões e semelhante aos resultados descritos para os reservatórios de Gargalheiras e Cruzeta, que estão localizados na mesma bacia hidrográfica do Piancó-Piranhas-Açu (Tabela 4)

O P-NaOH foi a fração mais abundante encontrada nos nossos sedimentos e representa formas de P ligadas a óxidos e hidróxidos de AI e Fe não redutíveis (Lukkari et al., 2007a), sendo a sua liberação sensível ao pH elevado (Reitzel et al., 2013; Rydin & Welch, 1998). Essa fração apresentou correlação positiva significativa com o óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e não com o de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que neste estudo essa forma de P pode estar mais ligada ao primeiro elemento. Para valores alcalinos, à medida que o pH aumenta, a capacidade de ligação do P com os compostos de Fe e AI diminui

| Localização                         | Reservatórios<br>deste estudo | Reservatório<br>Cruzetaª | Reservatório<br>Gargalheiras <sup>a</sup> | 48 Lagos <sup>b</sup>             | 9 Lagos <sup>c</sup>              | Lago Erken <sup>d</sup> | 5 Lagos <sup>e</sup> |  |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------|--|
|                                     | Brasil                        | Brasil                   | Brasil                                    | Hemisfério<br>Norte               | China                             | Suécia                  | EUA                  |  |
| Clima                               | Semiárido tropical            | Semiárido<br>tropical    | Semiárido<br>tropical                     | Variado                           | Subtropical<br>úmido              | Continental<br>úmido    | Continental<br>úmido |  |
| Condições tróficas                  | Eutróficos                    | Eutrófico                | Eutrófico                                 | Mesotróficos a<br>Hipereutróficos | Mesotróficos a<br>Hipereutróficos | Eutrófico               | Mesotróficos         |  |
| Profundidade do sedimento (cm)      | 10                            | 10                       | 10  | Variado                           | 10                                | 32                      | 12                   |  |
| P fracamente adsorvido<br>(P-Water) | 4,36 - 8,14                   | 65 – 83                  | 48 – 107                                  | 30*                               | 1 – 23                            | 0 – 53                  | 1 – 12               |  |
| P sensível a redox (P-<br>BD)       | 150,79 – 342,26               | 153 – 371                | 55 – 349                                  | 170*                              | 48 –112                           | 50 – 486                | 190 – 1589           |  |
| P orgânico (NRP)                    | 80,82 - 208,84                | 17 – 38                  | 20 – 254                                  | 190*                              | -                                 | 250 – 550               | 200 - 700            |  |
| P sensível pH alcalino<br>(P-NaOH)  | 148,39 – 374,09               | 124 – 279                | 119 – 271                                 | 370*                              | 180 – 426                         | 50 - 60                 | 210 – 714            |  |
| P-Total                             | 593,17 – 1222,12              | 711 – 982                | 487 – 1081                                | 1390*                             | 221 – 2051                        | 1100 – 1900             | 1202 – 2461          |  |

Tabela 4: Dados da literatura de teores (µg g<sup>-1</sup> DW) das frações de P em sedimentos de lagos.

\* Valores médios.

<sup>a</sup> (Cavalcante et al., 2018).

<sup>b</sup> (Huang et al., 2019).

 $^{\rm c}\,$  (Wang et al., 2006).

<sup>d</sup> (Rydin, 2000).

<sup>e</sup> (Ostrofsky, 2012).

devido as reações de trocas de ligantes que substitui o fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) por íons hidróxidos (OH<sup>-</sup>) (Lijklema, 1980). Isso acontece por que as cargas elétricas superficiais desses óxidos são dependentes do pH da solução, sendo positiva para valores baixos (adsorvendo o fosfato) e negativas para valores acima do ponto de carga zero (PCZ) (Holtan et al., 1988). O PCZ varia entorno de 7 a 9 para os óxidos de ferro (Parks & De Bruyn, 1962) e de 7,5 a 9,5 para os de alumínio (Parfitt, 1980). Dessa forma, apesar de muitos artigos tratarem a parte inorgânica do P-NaOH como não móvel (Lukkari et al., 2007a; Reitzel et al., 2005; Rydin, 2000; Vicente et al., 2008), essa fração pode possuir um potencial de liberação nos sedimentos aqui estudados, uma vez que a maioria dos reservatórios apresentaram elevada alcalinidade nas suas águas (pH médio de 9,2). Caso essa fração seja considerada móvel, a estimativa de carga de P disponível nos nossos sedimentos aumentaria para cerca de 70% do P total. Trabalhos realizados em lagos na Grécia e China reforçam essa ideia, uma vez que demonstraram que pode haver uma liberação progressiva dessas formas de P do sedimento com o aumento do pH na água de 7 para 9 (Christophoridis & Fytianos, 2006) e de 8 para 12 (Jin et al., 2006), respectivamente. Além disso, um estudo recente realizado em um reservatório inserido na mesma bacia dos nossos também indicou maior mobilidade do P-NaOH com o aumento no pH de 8 para 10 (Cavalcante et al., submetido).

A segunda maior fração encontrada foi o P-BD que representa formas de P sensíveis a condições redutoras, principalmente ligadas a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Jensen & Andersen, 1992; Psenner et al., 1984). Apesar disso, não foram identificadas correlações significativas entre esses dados nesse trabalho (resultados não mostrados). Em condições reduzidas, como durante o desenvolvimento de anoxia no hipolímnio e no sedimento, o Fe<sup>3+</sup> é reduzido em Fe<sup>2+</sup> (solúvel) retornado a coluna de água juntamente com o fosfato (PO4<sup>3</sup>) no qual estava associado, mecanismo clássico da liberação de P no sedimento (Mortimer, 1941). O semelhante ocorre com os óxidos e hidróxidos de Mn (Christophoridis & Fytianos, 2006). Diferentemente de lagos profundos, que normalmente sofrem com anoxia do hipolímnio, lagos rasos são geralmente mais bem misturados e oxidados em toda a coluna de água (Søndergaard et al., 2003). Contudo, diversos estudos realizados nessa região semiárida tropical mostram que esses corpos hídricos podem sofrer com estratificações térmicas ocasionais que promovem anoxia nas camadas de água em contato com o sedimento (Cavalcante et al., 2018; Dantas et al., 2012;

Figueiredo & Becker, 2018; Medeiros et al., 2015), o que favorece a liberação do P dessa fração nesses ambientes. Além disso, essas formas sensíveis as condições redox também tem sua mobilização fortemente favorecida em pH elevados, principalmente em sedimentos com alto teor de P ligados a Fe e AI (Boström, 1984), como os analisados neste estudo.

O P-Water representa formas fracamente adsorvidas e presentes na água intersticial do sedimento (Jensen & Thamdrup, 1993), sendo sua disponibilidade praticamente imediata. A água intersticial regula o transporte do fósforo entre a coluna de água e o sedimento através de difusão química e, normalmente, contém menos 1% do total de P desse último (Søndergaard et al., 2003). Os valores encontrados dessa fração nos nossos sedimentos estão coerentes com essa literatura. Apesar disso, parte do P-Water pode ter sido perdida devido ao processo de liofilização aplicado para a secagem das nossas amostras (Lukkari et al., 2007b).

Outra fração que também possui caráter móvel é o NRP que representa formas orgânicas de P que podem ser liberadas através da mineralização (Paludan & Jensen, 1995). Essa fração normalmente possui maior mobilidade em ambientes quentes como os dos reservatórios deste estudo (temperatura média de 29,5 °C). Temperaturas mais altas estimulam o aumento da atividade bacteriana (Pettersson, 1998) ocasionando uma maior mineralização dessas formas orgânicas de P, além de reduzir a espessura da camada oxidada na superfície do sedimento, o que induz a liberação de formas sensíveis a condições redutoras (Jensen & Andersen, 1992).

Outra característica comum nos reservatórios investigados que pode induzir a mobilização do P é a pequena profundidade da coluna de água que propícia a ressuspensão do sedimento superficial ocasionada pelo vento (Søndergaard et al., 1992). Isso é especialmente importante em corpos hídricos de pH alto, onde o contato das partículas suspensas com a água alcalina induz a maior liberação de formas de P sensíveis ao pH alcalino (Reitzel et al., 2013), como o P-BD e P-NaOH. Em períodos secos, a intensa redução do nível de água nesses reservatórios favorece o aumento da ressuspensão, que pode se tornar um importante processo de mobilização dessas cargas de P nesses ecossistemas.

Já as frações P-Humic, P-HCI e P-Res possuem características mais refratárias e de difícil liberação, portanto não teriam relevância na fertilização interna. O P-Humic corresponde a formas de P associadas a ácidos húmicos e fúlvicos através de complexos dessas substâncias com os óxidos de AI e Fe (Paludan & Jensen, 1995), cuja a adsorção parece aumentar em pH mais elevados (Gerke & Hermann, 1992; Haynes & Swift, 1989). Neste estudo, essa fração se correlacionou positivamente com o óxido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já o P-HCl, associado a minerais de Ca, tem sua liberação relacionada a condições ácidas (Jin et al., 2006). Como esperado, essa fração correlacionou positivamente com o CaO. Por último, o P-Res que corresponde a formas refratárias orgânicas e inorgânicas, como em minerais muito resistentes e nas treliças cristalinas de alguns silicatos (Pardo et al., 2003). Essa fração é permanentemente imobilizada nos sedimentos.

O P total dos sedimentos e as frações P-HCI e P-Res também correlacionaram negativamente com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isso talvez seja explicado pelo fato do Al<sup>3+</sup> e Si<sup>4+</sup> ter uma forte tendência de formar aluminossilicatos (minerais argilosos) (Scheinost, 2005). O fosfato pode se ligar nas bordas desses minerais através de uma reação de troca de ligantes (penetração de ânions) (Lukkari et al., 2007a). Apesar disso, em geral, os óxidos hidratados de Fe e Al absorvem de cinco a dez vezes mais fósforo que os aluminossilcatos (Ryden & Pratt, 1980).

A composição química dos sedimentos foi relativamente semelhante entre os reservatórios. Um dos motivos que pode explicar isto é o fato de que as suas bacias estão todas inseridas no mesmo tipo de solo (Neossolos Litólicos, Fig.1). Agbenin & Tiessen (1994) relataram proporções similares desses elementos em neossolos localizados no semiárido do nordeste brasileiro. Esses solos são caracterizados por serem pouco desenvolvidos, com baixo grau de atuação do intemperismo químico e predomínio de areia quartoza (EMBRAPA, 2006). Quanto mais intenso for o intemperismo químico no solo, mais ele perde seus álcalis e Si e maior será a sua concentração de óxidos metálicos, como os de Fe (Scheinost, 2005). Isso pode explicar a maior abundância de SiO2 nesses sedimentos e a sua forte correlação negativa com o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de também ser o motivo do SiO<sub>2</sub> ter correlacionado negativamente com P-NaOH e P-Humic, enquanto que o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi positivamente com essas mesmas frações. Os teores dos óxidos também parecem ser compatíveis com as frações encontradas. Uma vez que em sedimentos com maiores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assim como os analisados neste estudo, têm normalmente a presença de formas de P mais associadas a esses óxidos metálicos, como o P-BD e P-NaOH (Wang et al., 2006), enquanto que sedimentos mais calcários (com alto teor de CaO) ao P-HCI (Wang et al., 2018). Isso explicaria o fato dessa última fração ser uma das menos abundantes nesse estudo.

O conhecimento da composição química, das formas de P e das condições ambientais que o sedimento está submetido, permite a definição de estratégias de manejo e mitigação desses ambientes, bem como a escolha de técnicas de restauração que melhor se adequem as características dos ambientes. Reitzel e colaboradores (2005), por exemplo, sugerem a adição de alumínio para imobilizar o P móvel em sedimentos ricos em Fe, contudo essa técnica não é recomendada em lagos rasos sujeitos a ressuspensão intensa e pH alto (Reitzel et al., 2013).

Os reservatórios investigados apresentaram condições eutróficas. Parte disso se deve a uma maior concentração dos nutrientes ocasionada pela redução nos seus volumes (Rocha Junior et al., 2018). Outro motivo que pode explicar isso é que o P acumulado nos sues sedimentos pode estar atuando como fonte desse nutriente para a coluna de água (Søndergaard et al., 2003). Apesar da baixa carga externa, as concentrações dos nutrientes em lagos rasos sob condições semiáridas podem aumentar em períodos secos, estando esses picos relacionados ao aumento da carga interna e maior concentração de nutrientes devido à redução dos níveis de água (Coppens et al., 2016; Özen et al., 2010). As altas cargas de P móvel presentes nos sedimentos investigados juntamente com as condições ambientais favoráveis à sua liberação (elevadas temperaturas, rasos, pH alcalino e estratificações térmicas ocasionais), comuns nesses corpos hídricos, são fatores que indicam que o mecanismo da fertilização interna pode estar atuando nesses ambientes, apoiando a manutenção dessas condições tróficas.

Uma vez que esses reservatórios são utilizados para abastecimento humano, dessedentação animal e irrigação, sugerimos que as estratégias de manejo da qualidade da água desses ambientes envolvam o controle da carga interna, além da redução das fontes externas. A aplicação de medidas como a remoção da camada superficial rica em nutrientes dos sedimentos (Bormans et al., 2016; Braga et al., 2019), a inativação do P a partir da aplicação de agentes químicos ou naturais (Zamparas & Zacharias, 2014) ou a remoção de peixes bentívoros (Araújo et al., 2016), podem reduzir os efeitos dessa carga interna de P nesses ambientes.

Incentivamos ainda a realização de estudos para o entendimento da dinâmica da liberação das frações de P nos sedimentos de lagos de clima semiárido tropical, especialmente da fração P-NaOH, que foi a forma mais abundante e que acreditamos poder possuir um carácter móvel dada as condições ambientais comuns na região, como o pH elevado dos reservatórios. Dessa forma, será possível a elaboração de modelos de liberação mais precisos e aplicação de técnicas de restauração mais eficientes e adaptadas as condições locais.

# 5. Conclusão

Os sedimentos dos oito reservatórios foram caracterizados por altas cargas de P total, sendo que boa parte desse conteúdo estava associado a formas de P potencialmente móveis, que podem atuar como fonte desse nutriente para a coluna de água e contribuir na manutenção da eutrofização desses ambientes, especialmente durante períodos de baixa entrada de carga externa (estação seca). As frações mais abundantes foram o P-NaOH (25% a 37% do total) e o P-BD (23% a 30% do total), o que condiz com a maior presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição elementar desses sedimentos, uma vez que essas frações representam formas de P normalmente ligadas a esses elementos. Nós acreditamos ainda que características ambientais comuns nesses corpos hídricos da região, como elevadas temperaturas, pequena profundidade, pH alcalino e estratificações térmicas ocasionais, podem favorecer a mobilidade dessas frações. Diante disso, sugerimos que futuros projetos de mitigação da eutrofização nesses reservatórios levem em consideração a necessidade de se controlar essa carga interna, além da redução das fontes externas de P.

# 6. Referências

- Agbenin, J.O., Tiessen, H., 1994. Phosphorus transformations in a toposequence of lithosols and cambisols from semi-arid northeastern brazil. Geoderma 62, 345– 362. https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)90098-1
- Agência Nacional de Águas ANA (Brasil), 2016. Plano de Recursos Hídricos Piancó-Piranhas-Açu - Resumo executivo 167.
- Agência Nacional de Águas ANA (Brasil), 2010. Termos De Referência Para a Elaboração Do Plano De Recursos Hídricos Da Bacia Do Rio Piranhas-Açu 1– 79.
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., De Moraes Gonçalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. Meteorol. Zeitschrift 22, 711–728. https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507
- Araújo, F., Becker, V., Attayde, J.L., 2016. Shallow lake restoration and water quality management by the combined effects of polyaluminium chloride addition and benthivorous fish removal: a field mesocosm experiment. Hydrobiologia 778, 243–252. https://doi.org/10.1007/s10750-015-2606-5

- Barbosa, J.E. de L., Medeiros, E.S.F., Cordeiro, R. da S., Brasil, J., Crispim, M.C.B., Silva, G.H.G. da, 2012. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. Acta Limnol. Bras. 24, 103–118. https://doi.org/10.1590/s2179-975x2012005000030
- Bormans, M., Maršálek, B., Jančula, D., 2016. Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms: a review. Aquat. Ecol. 50, 407–422. https://doi.org/10.1007/s10452-015-9564-x
- Boström, B., 1984. Potential Mobility of Phosphorus in Different Types of Lake Sediment. Int. Rev. der gesamten Hydrobiol. und Hydrogr. 69, 457–474. https://doi.org/10.1002/iroh.19840690402
- Boström, B., Persson, G., Broberg, B., 1988. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. Hydrobiologia 170, 133–155. https://doi.org/10.1007/BF00024902
- Bouvy, M., Falcão, D., Marinho, M., Pagano, M., Moura, A., 2000. Occurrence of Cylindrospermopsis (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. Aquat. Microb. Ecol. 23, 13–27. https://doi.org/10.3354/ame023013
- Bouvy, M., Molica, R., De Oliveira, S., Marinho, M., Beker, B., 1999. Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (Cylindrospermopsis raciborskii) in a shallow reservoir in the semi-arid region of northeast Brazil. Aquat. Microb. Ecol. 20, 285–297. https://doi.org/10.3354/ame020285
- Braga, B.B., de Carvalho, T.R.A., Brosinsky, A., Foerster, S., Medeiros, P.H.A., 2019. From waste to resource: Cost-benefit analysis of reservoir sediment reuse for soil fertilization in a semiarid catchment. Sci. Total Environ. 670, 158–169. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.083
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. Ecol. Appl. 8, 559–568. https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2
- Cavalcante, H., Araújo, F., Noyma, N.P., Becker, V., 2018. Phosphorus fractionation in sediments of tropical semiarid reservoirs. Sci. Total Environ. 619–620, 1022– 1029. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.204
- Christophoridis, C., Fytianos, K., 2006. Conditions Affecting the Release of Phosphorus from Surface Lake Sediments. J. Environ. Qual. 35, 1181–1192. https://doi.org/10.2134/jeq2005.0213
- Coppens, J., Özen, A., Tavşanoğlu, T.N., Erdoğan, Ş., Levi, E.E., Yozgatligil, C., Jeppesen, E., Beklioğlu, M., 2016. Impact of alternating wet and dry periods on long-term seasonal phosphorus and nitrogen budgets of two shallow Mediterranean lakes. Sci. Total Environ. 563–564, 456–467.

https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.028

- Dantas, ênio W., Bittencourt-Oliveira, M. do C., Moura, A. do N., 2012. Dynamics of phytoplankton associations in three reservoirs in northeastern Brazil assessed using Reynolds' theory. Limnologica 42, 72–80. https://doi.org/10.1016/j.limno.2011.09.002
- Dittrich, M., Gabriel, O., Rutzen, C., Koschel, R., 2011. Lake restoration by hypolimnetic Ca(OH)2 treatment: Impact on phosphorus sedimentation and release from sediment. Sci. Total Environ. 409, 1504–1515. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.006
- Dodds, W.K., Bouska, W.W., Eitzmann, J.L., Pilger, T.J., Pitts, L., Riley, A.J., Schloesser, J.T., Thornbrugh, D.J., Pitts, K.L., 2009. Policy Analysis Policy Analysis Eutrophication of U.S. Freshwaters : Damages. Environ. Sci. Technol. 43, 12–19. https://doi.org/10.1021/es801217q
- Elser, J.J., Bracken, M.E.S., Cleland, E.E., Gruner, D.S., Harpole, W.S., Hillebrand, H., Ngai, J.T., Seabloom, E.W., Shurin, J.B., Smith, J.E., 2007. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. Ecol. Lett. 10, 1135–1142. https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x
- EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2006. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, 2nd ed. (Brasília, DF).
- Figueiredo, A. do V., Becker, V., 2018. Influence of extreme hydrological events in the quality of water reservoirs in the semi-arid tropical region. Rbrh 23, 1–8. https://doi.org/10.1590/2318-0331.231820180088
- Gerke, J., Hermann, R., 1992. Adsorption of Orthophosphate to Humic-Fe-Complexes and to Amorphous Fe-Oxide. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkd. 155, 233–236. https://doi.org/10.1002/jpln.19921550313
- Golterman, H.L., 1973. Natural phosphate sources in relation to phosphate budgets: A contribution to the understanding of eutrophication. Water Res. 7, 3–17. https://doi.org/10.1016/0043-1354(73)90149-
- Haynes, R.J., Swift, R.S., 1989. The effects of pH and drying on adsorption of phosphate by aluminium-organic matter associations. J. Soil Sci. 40, 773–781. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1989.tb01317.x
- Hecky, R.E., Kilham, P., 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment. Limnol. Oceanogr. 33, 796–822. https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.4part2.0796
- Holtan, H., Kamp-Nielsen, L., Stuanes, A.O., 1988. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. Hydrobiologia 170, 19–34. https://doi.org/10.1007/BF00024896

- Howarth, R.W., Marino, R., 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. Limnol. Oceanogr. 51, 364–376. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1\_part\_2.0364
- Huang, L., Sheng, R., Li, Z., Sun, D., Yan, N., 2019. Comparison of phosphorus fraction in eutrophic lake sediments from the northern hemisphere. Chem. Ecol. 36, 100–121. https://doi.org/10.1080/02757540.2019.1699538
- IPCC INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2014. Summary for Policymakers. In: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Field, C.B.,. Elsevier.
- Jensen, H.S., Andersen, F.O., 1992. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. Limnol. Oceanogr. 37, 577–589. https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.3.0577
- Jensen, H.S., Reitzel, K., Egemose, S., 2015. Evaluation of aluminum treatment efficiency on water quality and internal phosphorus cycling in six Danish lakes. Hydrobiologia 751, 189–199. https://doi.org/10.1007/s10750-015-2186-4
- Jensen, H.S., Thamdrup, B., 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. Hydrobiologia 253, 47–59. https://doi.org/10.1007/BF00050721
- Jeppesen, E., Meerhoff, M., Jacobsen, B.A., Hansen, R.S., Søndergaard, M., Jensen, J.P., Lauridsen, T.L., Mazzeo, N., Branco, C.W.C., 2007. Restoration of shallow lakes by nutrient control and biomanipulation - The successful strategy varies with lake size and climate. Hydrobiologia 581, 269–285. https://doi.org/10.1007/s10750-006-0507-3
- Jeppesen, E., Søndergaard, M., Jensen, J.P., Havens, K.E., Anneville, O., Carvalho, L., Coveney, M.F., Deneke, R., Dokulil, M.T., Foy, B., Gerdeaux, D., Hampton, S.E., Hilt, S., Kangur, K., Köhler, J., Lammens, E.H.H.R., Lauridsen, T.L., Manca, M., Miracle, M.R., Moss, B., Nõges, P., Persson, G., Phillips, G., Portielje, R., Romo, S., Schelske, C.L., Straile, D., Tatrai, I., Willén, E., Winder, M., 2005. Lake responses to reduced nutrient loading - An analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. Freshw. Biol. 50, 1747– 1771. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2005.01415.x
- Jin, X., Wang, S., Pang, Y., Chang Wu, F., 2006. Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China. Environ. Pollut. 139, 288–295. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.05.010
- Kristensen, P., Søndergaard, M., Jeppesen, E., 1992. Resuspension in a shallow eutrophic lake. Hydrobiologia 228, 101–109. https://doi.org/10.1007/BF00006481

- Lijklema, L., 1980. Interaction of Orthophosphate with Iron(III) and Aluminum Hydroxides. Environ. Sci. Technol. 14, 537–541. https://doi.org/10.1021/es60165a013
- Lin, J., Sun, Q., Ding, S., Wang, D., Wang, Y., Chen, M., Shi, L., Fan, X., Tsang, D.C.W., 2017. Mobile phosphorus stratification in sediments by aluminum immobilization. Chemosphere 186, 644–651. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.005
- Lukkari, K., Hartikainen, H., Leivuori, M., 2007a. Fractionation of sediment phosphorus revisited. I: Fractionation steps and their biogeochemical basis. Limnol. Oceanogr. Methods 5, 433–444. https://doi.org/10.4319/lom.2007.5.433
- Lukkari, K., Leivuori, M., Hartikainen, H., 2007b. Fractionation of sediment phosphorus revisited: II. Changes in phosphorus fractions during sampling and storing in the presence or absence of oxygen. Limnol. Oceanogr. Methods 5, 445–456. https://doi.org/10.4319/lom.2007.5.445
- Lürling, M., van Oosterhout, F., 2013. Case study on the efficacy of a lanthanumenriched clay (Phoslock®) in controlling eutrophication in Lake Het Groene Eiland (The Netherlands). Hydrobiologia 710, 253–263. https://doi.org/10.1007/s10750-012-1141-x
- Marengo, J.A., Alves, L.M., Alvala, R.C., Cunha, A.P., Brito, S., Moraes, O.L.L., 2018. Climatic characteristics of the 2010-2016 drought in the semiarid northeast Brazil region. An. Acad. Bras. Cienc. 90, 1973–1985. https://doi.org/10.1590/0001-3765201720170206
- Marengo, J.A., Jones, R., Alves, L.M., Valverde, M.C., 2009. Future change of temperature and precipitation extremes in South America as derived from the PRECIS regional climate modeling system. Int. J. Climatol. 29, 2241–2255. https://doi.org/10.1002/joc.1863
- Medeiros, L. de C., Mattos, A., Lürling, M., Becker, V., 2015. Is the future blue-green or brown? The effects of extreme events on phytoplankton dynamics in a semiarid man-made lake. Aquat. Ecol. 49, 293–307. https://doi.org/10.1007/s10452-015-9524-5
- Meis, S., Spears, B.M., Maberly, S.C., O'Malley, M.B., Perkins, R.G., 2012. Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. J. Environ. Manage. 93, 185–193. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.015
- Mortimer, C.H., 1941. The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes. J. Ecol. 29, 280–329. https://doi.org/10.2307/2256395
- Moss, B., Kosten, S., Meerhoff, M., Battarbee, R.W., Jeppesen, E., Mazzeo, N., Havens, K., Lacerot, G., Liu, Z., De Meester, L., Paerl, H., Scheffer, M., 2011. Allied attack: climate change and eutrophication. Inl. Waters 1, 101–105.

https://doi.org/10.5268/IW-1.2.359

- Moura, D.S., Lima Neto, I.E., Clemente, A., Oliveira, S., Pestana, C.J., Aparecida de Melo, M., Capelo-Neto, J., 2020. Modeling phosphorus exchange between bottom sediment and water in tropical semiarid reservoirs. Chemosphere 246, 125686. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125686
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta 27, 31–36. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5
- Ostrofsky, M.L., 2012. Differential post-depositional mobility of phosphorus species in lake sediments. J. Paleolimnol. 48, 559–569. https://doi.org/10.1007/s10933-012-9631-4
- Özen, A., Karapinar, B., Kucuk, I., Jeppesen, E., Beklioglu, M., 2010. Droughtinduced changes in nutrient concentrations and retention in two shallow Mediterranean lakes subjected to different degrees of management. Hydrobiologia 646, 61–72. https://doi.org/10.1007/s10750-010-0179-x
- Paerl, H.W., Otten, T.G., 2013. Harmful Cyanobacterial Blooms: Causes, Consequences, and Controls. Microb. Ecol. 65, 995–1010. https://doi.org/10.1007/s00248-012-0159-y
- Paludan, C., Jensen, H.S., 1995. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: Significance of humic acids. Wetlands 15, 365–373. https://doi.org/10.1007/BF03160891
- Pardo, P., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2003. Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure. Anal. Bioanal. Chem. 376, 248–254. https://doi.org/10.1007/s00216-003-1897-y
- Parfitt, R.L., 1980. Chemical properties of variable charge soils, Soils With Variable Charge.
- Parks, G.A., De Bruyn, P.L., 1962. The zero point of charge of oxides. J. Phys. Chem. 66, 967–973. https://doi.org/10.1021/j100812a002
- Pettersson, K., 1998. Mechanisms for internal loading of phosphorus in lakes. Hydrobiologia 373–374, 21–25. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5266-2\_2
- Psenner, R. von, Pucsko, R., Sager, M., 1984. Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten - Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen. Arch. für Hydrobiol. Suppl. 70, 111– 155.
- Reitzel, K., Hansen, J., Andersen, F., Hansen, K.S., Jensen, H.S., 2005. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. Environ. Sci. Technol. 39, 4134–4140. https://doi.org/10.1021/es0485964

- Reitzel, K., Jensen, H.S., Egemose, S., 2013. PH dependent dissolution of sediment aluminum in six Danish lakes treated with aluminum. Water Res. 47, 1409–1420. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.004
- Rocha Junior, C.A.N. da, Costa, M.R.A. da, Menezes, R.F., Attayde, J.L., Becker, V., 2018. Water volume reduction increases eutrophication risk in tropical semi-arid reservoirs. Acta Limnol. Bras. 30. https://doi.org/10.1590/s2179-975x2117
- Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., Quevauviller, P., 2001. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments - A synthesis of recent works. Anal. Bioanal. Chem. 370, 224–228. https://doi.org/10.1007/s002160100753
- Ryden, J.C., Pratt, P.F., 1980. Phosphorus removal from wastewater applied to land. Hilgardia 48, 1–36. https://doi.org/10.3733/hilg.v48n01p036
- Rydin, E., 2000. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. Water Res. 34, 2037–2042. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00375-9
- Rydin, E., Welch, E.B., 1998. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments. Water Res. 32, 2969–2976. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00055-4
- Sánchez-Carrillo, S., Alatorre, L.C., Sánchez-Andrés, R., Garatuza-Payán, J., 2007. Eutrophication and Sedimentation Patterns in Complete Exploitation of Water Resources Scenarios: An Example from Northwestern Semi-arid Mexico. Environ. Monit. Assess. 132, 377–393. https://doi.org/10.1007/s10661-006-9541-x
- Scheinost, A.C., 2005. Metal Oxides. Encycl. Soils Environ. 4, 428–438. https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00194-6
- Schindler, D.W., Hecky, R.E., Findlay, D.L., Stainton, M.P., Parker, B.R., Paterson, M.J., Beaty, K.G., Lyng, M., Kasian, S.E.M., 2008. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year wholeecosystem experiment. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 105, 11254–11258. https://doi.org/10.1073/pnas.0805108105
- Schindler, D.W., Kling, H., Schmidt, R. V., Prokopowich, J., Frost, V.E., Reid, R.A., Capel, M., 1973. Eutrophication of Lake 227 by Addition of Phosphate and Nitrate: the Second, Third, and Fourth Years of Enrichment, 1970, 1971, and 1972. J. Fish. Res. Board Canada 30, 1415–1440. https://doi.org/10.1139/f73-233
- Sharpley, A.N., Kleinman, P.J.A., McDowell, R.W., 2001. Phosphorus loss from land to water: integrating agricultural and environmental management. Plant Soil 237, 287–307. https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1013335814593

- Smith, V.H., 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. Environ. Sci. Pollut. Res. 10, 126–139. https://doi.org/10.1065/espr2002.12.142
- Sondergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 2001. Retention and Internal Loading of Phosphorus in Shallow, Eutrophic Lakes. Sci. World J. 1, 427–442. https://doi.org/10.1100/tsw.2001.72
- Søndergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. Hydrobiologia 506–509, 135–145. https://doi.org/10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd
- Søndergaard, M., Kristensen, P., Jeppesen, E., 1992. Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind-exposed Lake Arresø, Denmark. Hydrobiologia 228, 91–99. https://doi.org/10.1007/BF00006480
- Søndergaard, M., Peder Jensen, J., Jeppesen, E., 1999. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. Hydrobiologia 408/409, 145–152. https://doi.org/10.1023/A:1017063431437
- Søndergaard, M., Windolf, J., Jeppesen, E., 1996. Phosphorus fractions and profiles in the sediment of shallow Danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition and lake chemistry. Water Res. 30, 992–1002. https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00251-0
- Song, X., Li, D., Zhao, Z., Zhou, J., Xu, C., Geng, X., Huang, Y., 2020. The effect of microenvironment in the sediment on phosphorus immobilization under capping with ACPM and Phoslock®. Environ. Sci. Pollut. Res. 27, 15440–15453. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08105-8
- Townsend, S.A., 1999. The seasonal pattern of dissolved oxygen, and hypolimnetic deoxygenation, in two tropical Australian reservoirs. Lakes Reserv. Res. Manag. 4, 41–53. https://doi.org/10.1046/j.1440-1770.1999.00077.x
- Tu, L., Jarosch, K.A., Schneider, T., Grosjean, M., 2019. Phosphorus fractions in sediments and their relevance for historical lake eutrophication in the Ponte Tresa basin (Lake Lugano, Switzerland) since 1959. Sci. Total Environ. 685, 806–817. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.243
- Valderrama, J.C., 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. Mar. Chem. 10, 109–122. https://doi.org/10.1016/0304-4203(81)90027-X
- Vicente, I. De, Huang, P., Andersen, F., Jensen, H.S., 2008. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminum hydroxide. Consequences for lake restoration. Environ. Sci. Technol. 42, 6650–6655. https://doi.org/10.1021/es800503s
- Waajen, G., van Oosterhout, F., Douglas, G., Lürling, M., 2016. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant – Lanthanum modified bentonite treatment. Water Res. 97, 83–95.

https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.034

- Wang, S., Jin, X., Zhao, H., Wu, F., 2006. Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 273, 109–116. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.08.015
- Wang, X., Wei, J., Bai, N., Cha, H., Cao, C., Zheng, K., Liu, Y., 2018. The phosphorus fractions and adsorption-desorption characteristics in the Wuliangsuhai Lake, China. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 20648–20661. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2233-6
- Welch, E.B., Cooke, G.D., 2005. Internal phosphorus loading in shallow lakes: Importance and control. Lake Reserv. Manag. 21, 209–217. https://doi.org/10.1080/07438140509354430
- Wu, Yunhai, Wen, Y., Zhou, J., Wu, Yunying, 2014. Phosphorus release from lake sediments: Effects of pH, temperature and dissolved oxygen. KSCE J. Civ. Eng. 18, 323–329. https://doi.org/10.1007/s12205-014-0192-0
- Yu, J., Ding, S., Zhong, J., Fan, C., Chen, Q., Yin, H., Zhang, L., Zhang, Y., 2017. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sedimentwater interface. Sci. Total Environ. 592, 662–673. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.219
- Zamparas, M., Zacharias, I., 2014. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. Sci. Total Environ. 496, 551–562. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.076

**Apêndice A:** Teores médios e desvio padrão das frações de fósforo nos sedimentos dos reservatórios estudados: P-Water (a), P-BD (b), NRP (c), P-NaOH (d), P-Humic (e), P-HCI (f) e P-Res (g).



Reservatórios: Condado (CON), Serra Vermelha I (SER), Bruscas (BRU), Piranhas (PIR), Saco (SAC), Jenipapeiro (JEN), Vazante (VAZ) e Cachoeira dos Alves (CAC).