

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ANÁLISE DO FLUXO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS ESPÉCIES DE
ORTOFOSFATO NA REGIÃO DA CIDADE DE MANAUS (AM)**

Tiziane Renata do Nascimento Pinheiro

**Manaus-Am
2010**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ANÁLISE DO FLUXO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS ESPÉCIES DE
ORTOFOSFATO NA REGIÃO DA CIDADE DE MANAUS (AM)**

Tiziane Renata do Nascimento Pinheiro

**Dissertação apresentada junto ao Programa de
Pós-Graduação em Geociências, do Departamento
de Geociências, da Universidade Federal do
Amazonas, como requisito para obtenção do título
de Mestre em Geociências.**

Área de Concentração: GEOLOGIA AMBIENTAL

Orientador: Prof. Dr. Clauzionor Lima da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

**Manaus-Am
2010**

Dedicatória

A meus pais
pelo incentivo e realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por esta oportunidade de enriquecimento profissional e pessoal.

Aos Professores Dr. Clauzionor Lima da Silva e Genilson Pereira Santana, pelas sugestões na elaboração desta dissertação e muito obrigada pela dedicação.

A CAPES pelo financiamento concedido.

A UFAM pela utilização de seus laboratórios tornando possível a realização das análises químicas de ortofosfato.

Agradeço a Secretaria de Meio Ambiente, por ter cedido meio de transporte para a realização das coletas na orla de Manaus, em especial ao Sr. Nilson, conhecedor da área ao redor de Manaus.

Um especial agradecimento a secretária da pós-graduação Maria Lenir Rodrigues da Costa e ao Sr Francisco Gaspar de Oliveira, do setor de transportes da UFAM, por ter cedido inúmeras vezes o transporte para a coleta nos igarapés da cidade de Manaus.

Aos meus colegas geólogos Maria Rosária do Carmo, Miquéas Barroso da Silva, Jarrier Honorato pelo incentivo e amizade durante o andamento do curso.

As amigas Elzimar Braga e Thame Regina, pelo apoio e amizade.

Ao meu amigo de todo sempre, May Adilson da Costa Lopes, pelo apoio, incentivo e carinho.

A minha mãe, Dulcinéa Moraes do Nascimento e meu pai Jaime Pinheiro de Lima e irmã Rafaela do Nascimento Pinheiro, muito obrigada pela compreensão e amor.

E a todos que colaboraram de forma direta ou indiretamente com este trabalho.

Muito obrigada a todos!!!

“A esperança que se adia faz
adoecer o coração, mas o desejo
cumprido é a árvore da vida.”
Provérbios 13:12

RESUMO

O fósforo é determinante na avaliação analítica permitindo validar conclusões fundamentais dos corpos de águas. Foram coletadas amostras de água nas bacias hidrográficas que cortam a cidade de Manaus, nos períodos da cheia e da seca, com o objetivo de estudar as espécies de ortofosfato na cidade de Manaus. As concentrações de ortofosfato foram determinadas durante os períodos da seca e cheia pelo método do molibdato. Para calcular as espécies de ortofosfato (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}) foi usado um modelo matemático baseado nos diagramas de distribuição, tendo como variáveis o ortofosfato e o pH. Os dados obtidos desses cálculos foram submetidos a método geoestatístico de interpolação para observar o comportamento espacial dessas variáveis nas águas superficiais da cidade de Manaus. As concentrações de ortofosfatos totais tiveram como principal característica, uma alta variabilidade entre os períodos da seca e cheia com valores mínimos e máximos de 0,04 a 39,1, e 0,03 a 4,73 mg L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos a partir do modelo matemático aplicado para valores de pH com uma variação de 5,32 a 7,44 (seca) e 4,90 a 7,10 (cheia) indicaram que as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} prevaleceram em todas as zonas urbanas de Manaus. Os semi-variogramas da seca e cheia apresentaram grande variabilidade para as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , cuja mobilidade é diretamente relacionada com o pH, sendo a atividade antrópica fator determinante na distribuição.

Palavras-chave: água, ortofosfato, eutrofização.

Abstract

The phosphorus is crucial in screening to validate key findings of the bodies of water. There were samples collections of watershed that cross the city of Manaus, in periods of flood and drought, with the aim of studying the species orthophosphate in the city of Manaus. The concentrations of orthophosphate were determined during the periods of drought and flood by the molybdate method. To calculate the species of orthophosphate (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}) the mathematical model based on the diagrams of distribution was used, having as variables of the orthophosphate and pH. The data obtained from these calculations were subjected to geostatistical interpolation method to observe the spatial behavior of these variables in surface waters of the city of Manaus. The concentration of the total orthophosphate had the main feature, a high variability between periods of drought and flood with minimum and maximum values from 0.04 to 39.1, and 0.03 to 4.73 mg L^{-1} , respectively. The results from the mathematical model applied to pH values with a range from 5.32 to 7.44 (drought) and 4.90 to 7.10 (flood) showed that the species H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} prevailed in all urban areas of Manaus. The semi-variograms of the drought and flood showed great variability among species H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , whose mobility is directly related to the pH, and being the anthropogenic factor in the distribution.

Keywords: water, orthophosphate, eutrophication.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	GERAL:	13
2.2	ESPECÍFICOS:	13
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	14
3.1	DINÂMICA DO FÓSFORO	16
3.2	ESTUDOS COM FÓSFORO	18
3.3	O FÓSFORO NATURAL	22
3.4	O FÓSFORO ANTRÓPICO	23
3.5	FONTES DE POLUIÇÃO	25
3.6	FÓSFORO E EUTROFIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS	25
3.7	FÓSFORO EM SISTEMAS AQUÁTICOS NO BRASIL	27
3.8	FÓSFORO EM SISTEMAS AQUÁTICOS NA REGIÃO AMAZÔNICA	28
4	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	29
4.1	MANAUS.....	29
4.2	AMBIENTES DE ESTUDO.....	32
4.2.1	RECURSOS HÍDRICOS	32
	BACIA DO IGARAPÉ DO SÃO RAIMUNDO	33
	BACIA DO IGARAPÉ DO EDUCANDOS.....	34
	BACIA DO TARUMÃ	36
	BACIA DO RIO PURAQUEQUARA.....	37
	BACIA DO LAGO DO ALEIXO	38
	RIO NEGRO	38
	REGIME HIDROLÓGICO	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1	COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA	40
5.2	PROCEDIMENTO LABORATORIAL	40
5.3	LAVAGEM E ESTERILIZAÇÃO DE VIDRARIAS.....	40
5.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO.....	41

5.1	DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES DE ORTOFOSFATO	42
5.2	ANÁLISE DOS DADOS E PROCESSAMENTO DOS DADOS.....	44
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
6.1	MEDIDAS DE pH.....	45
6.2	CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO	49
6.3	COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE ORTOFOSFATO	55
7	CONCLUSÃO.....	64
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de distribuição das espécies de ortofosfato em função do pH.....	21
Figura 2. Localização da área de estudo na região da cidade de Manaus (imagem Landsat TM, composição RGB 543).	30
Figura 3. Divisão administrativa da cidade de Manaus por zonas.	31
Figura 4. Principais bacias hidrográficas da cidade de Manaus.	32
Figura 5. Igarapé do Mindú (bacia do São Raimundo).	33
Figura 6. Igarapé do Educandos (bacia do Educandos).....	35
Figura 7. Igarapé da Bolívia (bacia do Tarumã).....	37
Figura 8. Lago do Puraquequara (bacia do Puraquequara).	37
Figura 9. Lago do Aleixo (bacia do lago do Aleixo).....	38
Figura 10. Esquematização para a determinação do ortofosfato.	42
Figura 11. Distribuição geoestatística dos valores de pH no período da seca na cidade de Manaus.	47
Figura 12. Distribuição geoestatística dos valores de pH no período da cheia na cidade de Manaus.	48
Figura 13. Distribuição geoestatística da concentração de ortofosfato mg L^{-1} no período da seca na cidade de Manaus.....	51
Figura 14. Distribuição geoestatística da concentração de ortofosfato mg L^{-1} no período da cheia na cidade de Manaus.	52
Figura 15. Distribuição dos valores da espécie H_2PO_4^- $\mu\text{m L}^{-1}$ no período da seca na cidade de Manaus.	58
Figura 16. Distribuição dos valores da espécie HPO_4^{2-} $\mu\text{m L}^{-1}$ no período da seca na cidade de Manaus.	59
Figura 17. Distribuição dos valores da espécie H_2PO_4^- $\mu\text{m L}^{-1}$ no período da cheia na cidade de Manaus.	60
Figura 18. Distribuição dos valores da espécie HPO_4^{2-} $\mu\text{m L}^{-1}$ no período da cheia na cidade de Manaus.	61
Figura 19. Comportamento das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} com os valores de pH entre as estações de amostragem.....	62

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Teor de ortofosfatos em função do valor de pH.	21
Tabela 2. Média das concentrações de ortofosfato mg L^{-1} , mínimos e máximos, encontradas nas zonas da cidade de Manaus (período da seca e cheia).	50
Tabela 3. Média das concentrações das espécies $\mu\text{mol L}^{-1}$ mais abundantes de ortofosfato, mínimos e máximos, encontradas nas zonas da cidade de Manaus (período da seca e cheia)..	56

1 INTRODUÇÃO

A bacia do rio Amazonas, o mais importante dos rios do planeta em termos de área de drenagem e vazão, cobre 6.112.000 km² e descarrega no Atlântico um volume de água que representa aproximadamente 15 % das contribuições hídricas aos oceanos. Encontra-se dividida em três grandes unidades morfo-estruturais herdadas da história geológica da bacia: os escudos, a cordilheira dos Andes e a planície amazônica que ocupam respectivamente 44 %, 11 % e 45 % da superfície total da bacia hidrográfica (MOLINIER et al., 1995).

Os fenômenos ecológicos que ocorrem nos sistemas aquáticos tropicais, e em particular na região amazônica, são influenciados pela grande oscilação do nível das águas que propiciam um dinâmico processo de interação entre os ecossistemas aquáticos e terrestres (MERA et al., 2003). As contribuições combinadas dos tributários meridionais e setentrionais, de regimes diferentes, associadas ao efeito regulador das zonas de inundação (várzeas), geram a jusante de Manaus, um hidrograma do rio Amazonas de pico único e espalhado de abril a julho. O rio possui um estágio de flutuação por 5-15 m anualmente, com o pico da cheia em maio-junho ou ainda em julho e a seca em outubro-novembro (OLTMAN, 1967; SIOLI, 1984; MOLINIER et al., 1995). Nesse contexto, o grande volume de água do rio Negro lhe concede a propriedade de se recuperar dos poluentes que recebe pelas atividades antrópicas das áreas que drena (HORBE et al., 2005).

O crescimento populacional desordenado e com uma infraestrutura sanitária e urbana que não conseguiram acompanhar o “progresso”, tornaram Manaus umas das principais responsáveis pelas mudanças da composição química e propriedades físicas

observadas nas águas do rio Negro (FONSECA et al., 1982). Os corpos de água da cidade começaram a apresentar problemas mais pronunciados de poluição nos igarapés com o início das atividades industriais, com a criação da Zona Franca de Manaus, e conseqüentemente naturalmente os detritos urbanos são conduzidos para o rio Negro (BENTES, 1983). No entanto, a maior parte da carga poluidora no rio Negro é procedente de ambientes domésticos, como os esgotos e resíduos sólidos urbanos (FOSTNER e WITTMAN, 1983).

Dentre dos principais poluentes se encontra as formas de fósforo, que causam altos impactos em corpos aquáticos com sérios problemas ambientais, principalmente, econômico (EDWARDS e WITHERS, 2007). O fósforo é um nutriente importante, cuja determinação de suas espécies no ambiente, como em águas naturais e impactadas, é essencial para o entendimento do seu ciclo biogeoquímico, além do entendimento do seu papel para o ecossistema e conformidade da legislação (WORSFOLD et al., 2005).

Em termos de monitoramento ambiental e programas de pesquisa, o fósforo é determinante na avaliação analítica permitindo validar conclusões fundamentais dos corpos de águas (WORSFOLD et al., 2005). Portanto, neste estudo foram medidos a definição das formas inorgânicas de ortofosfato em relação ao pH como forma de estabelecer quais são as diferenças espaciais das espécies de ortofosfato, bem como sua aparente ligação com os ambientes físicos e biológicos das regiões da cidade de Manaus.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL:

Determinar as formas de ortofosfato nas confluências das bacias hidrográficas de Manaus com o rio Negro, como forma de determinar sua distribuição ao longo de um ciclo hidrológico.

2.2 ESPECÍFICOS:

- Verificar os efeitos da variação sazonal dos recursos hídricos (período da seca e cheia) sobre as concentrações de ortofosfato.
- Estimar a distribuição espacial das espécies de ortofosfato usando métodos geoestatísticos, baseado nos semi-variogramas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A ocupação das áreas florestadas do estado do Amazonas se deu como resultado de inúmeros processos migratórios e ciclos produtivos. O crescimento econômico e o desenvolvimento da Superintendência da Zona Franca de Manaus (SUFRAMA), a SUFRAMA viabilizou a implantação de três pólos – comercial, industrial e agropecuário (SUFRAMA, 2010). Com isso, de 2004 a 2009 a população de Manaus passou de 1.592.555 a 1.738.641 habitantes, o que demonstra crescimento significativo em cinco anos (IBGE, 2009). A cidade de Manaus tornou-se exemplo de zona urbana desenvolvida, cuja floresta natural tem pagado alto “preço ambiental” por conta dessa expansão urbana (NOGUEIRA et al., 2007).

A geologia, geografia e clima da região do rio Negro dependem da qualidade de suas águas. Qualquer modificação física, química e/ou geomorfológicas do leito de um determinado local de um rio ou igarapé modifica a qualidade da água num ponto posterior. Geralmente, essa modificação causa misturas de águas com qualidades diferentes, presença de vegetação ciliar, regime climático, solos, etc (PAIVA, 1929; SIOLI, 1956).

Apesar do grande volume de água do rio Negro, foi verificada em alguns pontos a contaminação por coliformes e o poder de autodepuração dos ambientes aquáticos da região (FONSECA et al., 1982; FRANZINELLI, 2002; BEZERRA et al., 2005). A orla de Manaus já apresenta altos níveis de degradação, bem como vários de seus igarapés da cidade (BRINGEL, 1986). Mesmo com a grande carga de poluição de metais que é descarregada no rio Negro suas características naturais, como acidez e baixa condutividade ainda se mantém (ELIAS e SILVA, 2001).

Apesar das grandes quantidades de carga de esgotos domésticos, efluentes industriais e lixo que são drenadas, a literatura ainda não registra até que ponto a orla de Manaus influencia por suas atividades antrópicas a bacia do rio Negro (PINTO, 2004). Muito embora, as perspectivas de crescimento da cidade conduzem para previsões de aumento cada vez maior dos índices de poluição na cidade e, conseqüentemente na bacia do rio Negro (FONSECA et al., 1982).

Nesse contexto, um indicador importante na avaliação do esgoto doméstico se encontra o fósforo, que é uns dos responsáveis pela eutrofização de corpos de águas, sendo um dos mais utilizados para estudos de efluentes oriundos de áreas urbanas. O fósforo pode ser encontrado em diversas formas, sendo as formas predominantes em corpos hídricos as espécies do ortofosfato, isto é H_2PO_4 , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} (BEEK e RIEMSDIJK, 1988; BODEK et al., 1988 citados por HOOP e STADEN, 1997).

Por ser um nutriente essencial para manutenção da vida na Terra, além de ser limitante para o crescimento de algas e bactérias (HANRAHAN et al., 2005; STUMM e MORGAN, 1981), em níveis elevados o fósforo tornou-se principal fator de contribuição para florações de algas e na eutrofização de sistemas aquáticos (TOY e WALSH, 1987).

Em ambientes naturais, o fósforo presente nos rios é proveniente de rochas fosfáticas, de apatitas e solos. Sua origem antrópica está relacionada a muitas fontes, por exemplo, erosão de terrenos quimicamente adubados com ortofosfatos aplicados na agricultura residencial ou em cultivos maiores, esgoto doméstico, detergentes sintéticos, domésticos e industriais (GUIRAUD, 1995; ESTEVES, 1998). O volume de fósforo aumenta consideravelmente, principalmente sob a forma da influência doméstica e industrial, o que

causa alto aporte de recursos financeiros para sua remoção do ambiente (GRIFFITH et al., 1973; BENSON et al., 1996).

3.1 DINÂMICA DO FÓSFORO

O fósforo dos agrossistemas é transferido para os ecossistemas aquáticos pelo fluxo da água em superfície e sub-superfície (SHARPLEY et al., 1995; DILS e HEATHWAITE, 1996; HAYGARTH et al., 1998 citados por PELLEGRINI, 2005). A sua retenção em sistemas aquáticos se inicia com a deposição de compostos particulados nos sedimentos, seguida da liberação para as águas intersticiais durante a degradação da matéria orgânica (FILIPPELLI e DELANEY, 1996; BOERS, 1998). Assim como outros nutrientes, a sua concentração no ambiente é controlada por processos físicos, químicos e biológicos. Processos como dessorção, dissolução e degradação da matéria orgânica liberam as formas de fósforo para a coluna de água, ao passo que adsorção em partículas, precipitação autigênica e consumo pela biota as retiram (LEBO, 1991 citado por CLAVER et al., 2008). Deve ser citada também a deposição física e a resuspensão de partículas importantes para o estabelecimento do equilíbrio das formas de fósforo nos sedimentos (MAINSTONE e PARR, 2002; PELLEGRINI, 2005).

Stumm e Morgan (1996) e Esteves (1998) consideram que a interface água sedimento pode atuar como reservatório permanente ou como fonte transiente de fósforo, sua liberação costuma ocorrer em ambientes anóxicos, sendo esta condição comumente observada em valores de potenciais de oxi-redução, quando ocorre predominância do íon ferroso (Fe^{2+}) impossibilitando a precipitação de ortofosfato pelo ferro, permanecendo assim solúvel e

disponível aos produtores primários. A disponibilidade de fósforo (juntamente com Fe) serve como uma variável angular em seqüestro de C e controle do ciclo do nutriente (SÃNUDO-WILHELMY et al., 2001; MILLS et al., 2004 citados por YOSHIMURA et al., 2007; ESTEVES, 1998). Ruttenberg (1992) também demonstra que a fração de fósforo ao se distanciar da interface água sedimento apresenta uma subsequente reciclagem na coluna de água, renovando sua participação no ciclo biológico.

As quantidades e as formas de fósforo transferidas variam de evento para evento pluviométrico, por causa das variações sazonais das chuvas em intensidade e duração, do intervalo de tempo entre os eventos, do estágio de cultivo e do grau de cobertura vegetal do solo, entre outros (SHARPLEY et al., 1992). McDowell et al., (2001) observaram que as variações podem ser enormes se forem comparadas às concentrações de fósforo no deflúvio em dias normais e durante os eventos pluviométricos.

Os recursos hídricos apresentam padrões individuais, com propriedades físicas e químicas peculiares, que são determinadas pelas condições climáticas, geomorfológicas e geoquímicas existentes na bacia de drenagem (SCHWARZBOLD, 2000 citado por PELLEGRINI, 2005). Dessa maneira, a dinâmica do fósforo em rios e igarapés pode ser diferente da que ocorre em lagos e reservatórios (PELLEGRINI, 2005).

Para Esteves (1998) estudos sobre a dinâmica do fósforo na água em microbacias hidrográficas, bem como outros “contaminantes” ajudam a estimar os impactos e suas conseqüências nos ecossistemas aquáticos. Além disso, são importantes ferramentas para despertar a consciência de que o uso e o manejo do solo e da aplicação de insumos industriais

ou orgânicos, e a ocupação urbana, são fatores que determinam a qualidade da água e do ambiente.

3.2 ESTUDOS COM FÓSFORO

O fósforo é um dos elementos químicos que mais tem proporcionado preocupações, especialmente nos países economicamente desenvolvidos. Essas preocupações se devem, não ao fato do fósforo de ser um contaminante em si, mas por ser considerado aquele elemento que mais contribui no desencadeamento da eutrofização dos ecossistemas aquáticos. Nesses países, os níveis de fósforo na camada superficial são relativamente altos devido à ocupação e uso dos solos para a agricultura históricos. A literatura mostra que esse elemento é uma das principais fontes de contaminação de reservatórios aquáticos de países como Estados Unidos, Canadá e Inglaterra (McDOWELL, 2004; PELLEGRINI, 2005).

Os altos níveis encontrados em diversas partes da Terra motivaram a realização de estudos com a intenção de compreender o ciclo do fósforo na natureza tanto em água doce como em água do mar, a intenção é compreender as diferenças espaciais de suas formas e sua ligação em ambientes físicos e biológicos de cada região (YOSHIMURA et al., 2007). Muito embora, a verdadeira compreensão da dinâmica do fósforo em ambiente natural exige um conhecimento ampliado de seu ciclo de oxi-redução, sendo necessária uma breve revisão da importância das espécies de fósforo, bem como sua especiação. A sua especiação depende naturalmente do potencial redox e valor de pH (HANRAHAN et al., 2005).

Outra questão importante para o entendimento do ciclo do fósforo são as condições hidrológicas, pois a maioria de suas formas é transportada por este sistema hídrico.

Sendo que durante o transporte pode ser observadas fontes pontuais ou difusas com curtos períodos e grandes descargas das formas de fósforo (HILTON et al., 2002). Esse fenômeno demonstra a importância de um monitoramento de alta resolução temporal durante esses eventos (WORSFOLD et al., 2005).

Dentre os processos que afetam a concentração de fósforo no ambiente deve ser considerada inclusão de plantas, movimento de algas e bactérias, entradas antrópicas e ressuspensão de sedimentos de fundo (MAY et al., 2001; DORIOZ et al., 1998).

Outro aspecto a ser considerado dentro do ciclo do fósforo se encontra as suas várias formas, distribuídas operacionalmente em (1) minerais; (2) orgânicas (fosfolipídios, ácidos nucleicos, proteínas, polissacarídeos, co-fatores de nucleotídeos, e fosfanatos); (3) inorgânicas como espécies dissolvidas como pentavalente, trivalente ou univalente; (4) gasosas no estado de oxidação III; e (5) formas particuladas e coloidais (HANRAHAN et al., 2005).

O fósforo inorgânico e orgânico, presentes em águas superficiais, encontram-se em diferentes formas de acordo com o tipo de ligante e a energia de ligação com os colóides minerais e orgânicos. A expressão dessas formas em nomenclaturas varia de autor para autor, e se baseiam em metodologias que procuram estimar as diferentes formas de fósforo (PELLEGRINI, 2005). Stumm e Morgan (1968) citado por Pellegrini (2005) propuseram a classificação em fosfatos solúveis e insolúveis, agrupando-os em orgânicos e inorgânicos. No entanto, uma das classificações que é mais usada pela maioria dos pesquisadores foi proposta inicialmente por Ohle (1938), citado por Esteves (1998) referindo às formas de fósforo: Ps (P solúvel), Pd (P dissolvido), PBD (P biodisponível), PBP (P biodisponível particulado), PP (P

particulado), PPT (P particulado total), PT (P total) e Po (P orgânico), em que algumas dessas formas são obtidas por meio de análises laboratoriais e outras são determinadas indiretamente, pela simples diferença entre uma ou outra dessas formas de fósforo.

A literatura apresenta geralmente uma classificação mais sumária, que agrupa as várias formas em cinco: fosfato particulado (P particulado), fosfato orgânico dissolvido (P orgânico dissolvido), fosfato inorgânico dissolvido ou ortofosfato ou fosfato reativo (P orto), fosfato total dissolvido (P total dissolvido) e fosfato total (P total). Do ponto de vista limnológico, todas as formas (também chamadas de frações) de fosfato são importantes, no entanto, o P orto assume maior relevância por ser a principal forma de fosfato assimilada pelos vegetais aquáticos (ESTEVES, 1998). A existência de fósforo particulado e dissolvido, cada um contendo formas orgânicas e inorgânicas, consiste de ortofosfato, pirofosfato e polifosfato (YOSHIMURA et al., 2007). Contudo, a fração de fosfatos inorgânicos condensados (pirofosfatos e polifosfatos) pode ser hidrolizada para ortofosfato (THOMSON-BULLDIS e KARL, 1998).

O fósforo inorgânico pode existir em cinco diferentes estados de oxidações (+V, +III, +I, 0, -III), sendo o estado +V o mais importante. Dentre as formas de estado +V podem ser citados os ortofosfatos, formado pelas espécies iônicas H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} e cuja quantidade depende do valor de pH da água (HANRAHAN et al., 2005). A Tabela 1 mostra o teor dessas formas em função do valor de pH.

Tabela 1. Teor de ortofosfatos em função do valor de pH.

pH	%			
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
4	0,9	99,0	0,2	$7,0 \times 10^{-10}$
5	0,1	98,0	2,0	$7,0 \times 10^{-8}$
6	$8,0 \times 10^{-3}$	82,0	18,0	$6,0 \times 10^{-8}$
7	$3,0 \times 10^{-4}$	33,0	67,0	$2,0 \times 10^{-4}$
8	$4,0 \times 10^{-5}$	3,0	97,0	$2,0 \times 10^{-3}$
9	$5,0 \times 10^{-6}$	0,5	99,5	$4,0 \times 10^{-2}$

FONTE: ESTEVES (1998) segundo Thomas, 1974, modificado.

O pH das águas naturais, geralmente, estão entre 5,0 e 9,0, cujo valor indica a prevalência das espécies: H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (Figura 1). Percebe-se também que a concentração de H_2PO_4^- é alta em $\text{pH} < 7,0$, enquanto o HPO_4^{2-} prevalece entre 7,0 e 10,0. Para valor de pH entre 10,0 e 14,0 predomina a espécie PO_4^{3-} (KARAGEORGIOU et al., 2007).

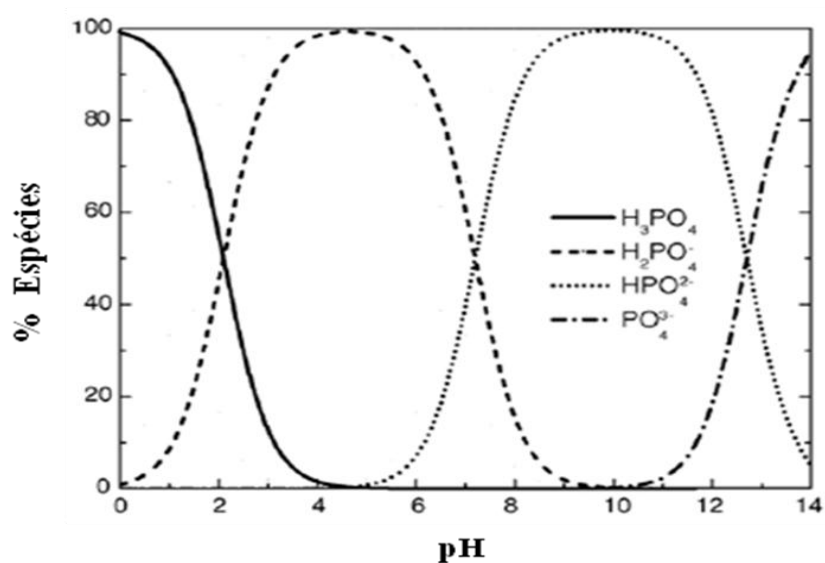


Figura 1. Diagrama de distribuição das espécies de ortofosfato em função do pH.

FONTE: HANHARAN et al., 2005.

Além das espécies de ortofosfato, no ecossistema aquático encontram-se as fosfinas (PH_3), identificadas durante o processo de precipitação de fezes humanas e de animais ou mesmo no processo de adsorção de fósforo inorgânico por adsorção de óxidos de ferro. O mecanismo de formação de fosfina (III) para ortofosfato (V) é ligado à inclusão de intermediário fosfito (III) e hipofosfito (I) (ROELS e VERSTRAETE, 2001).

3.3 O FÓSFORO NATURAL

A disponibilidade de fósforo no ambiente natural é essencial para a formação de moléculas relevantes biologicamente, e subsequente, a vida primitiva na Terra. Sua abundância atual na crosta da terra é aproximadamente 0,12 %; contudo, quase todo fósforo na Terra é encontrado na forma de minerais incluindo apatitas (cloro e flúor), vivianita, wavelita e fosforitas (BUDAVARI, 1989, citado por HANRAHAN et al., 2005).

As rochas fosfáticas são as principais fontes naturais de fósforo, cuja liberação, a partir da forma cristalina dos minerais primários, ocorre durante sua desagregação pela intemperização. O fosfato da rocha é carregado pelas águas de escoamento superficial e pode alcançar os diferentes ecossistemas aquáticos sob duas formas principais: solúvel e adsorvido às argilas, os fosfatos solúveis que, em presença de cálcio, precipitam e formam os depósitos sedimentares ricos em fosfatos e cálcio. Estes, designados fosforitas, são a principal fonte de recursos para a indústria de fosfatos (ESTEVES, 1998).

Nas rochas ígneas e nas fosforitas, o fósforo é encontrado na forma de apatita, geralmente como fluorapatita, mas também, em rochas sedimentares, na forma de hidroxiapatita ou ainda como carboxiapatita e, em pequena quantidade, também na forma de fosfatos de ferro e alumínio. Grandes quantidades de fosfatos são utilizadas em fertilizantes, cerca de 90 % das rochas fosfáticas são usados diretamente na fabricação de fertilizantes, e o restante é usado na fabricação de fósforo e ácido fosfórico (LEE, 1999). A apatita é um fosfato tricálcico que tem por composição química os seguintes elementos: cálcio, cloro, ferro, oxigênio e o próprio fósforo. É um fosfato insolúvel, do qual se originam outros compostos encontrados na natureza, tais como: oxiapatita, apatita carbonatada, fosfato férrico, fosfato alumínico e fluorapatita, sendo os três últimos fortemente solúveis (TIBAU, 1983).

Rochas fosfáticas contêm concentrações relativamente elevadas de materiais radioativos naturais da série de deterioração do urânio e do tório (^{238}U e ^{232}Th). Os estudos no impacto de indústrias no ambiente são limitados aos locais de trabalho próximos a minas, onde as concentrações de radiação gama e a exposição ao ar têm determinado doses de radiação nos trabalhadores (OTHMAN e AL-MASRI, 2007).

3.4 O FÓSFORO ANTRÓPICO

As atividades humanas, urbanas e agrícolas têm contribuído para o aumento da concentração de fósforo em ecossistemas aquáticos, causando muitos distúrbios. Uma parcela significativa das águas naturais, depois de utilizadas para o abastecimento público e nos processos produtivos, retorna aos cursos d'água com altos níveis de fósforo o que compromete sua qualidade (TOLEDO e NICOLELLA, 2002).

As águas residuárias industriais também são classificadas como fontes de ortofosfato, mas apresentam uma variação muito grande tanto na sua produção como na vazão. Além disso, a agricultura, através do uso de fertilizantes e pesticidas, tem se destacado na poluição dos cursos de água em diversas situações (SOUZA et al., 2005). Na maioria das vezes, não são absorvidos pelas plantas, e conseqüentemente uma parcela significativa de fosfato é liberada (GATIBONI, 2003). No ambiente aquático, precipita e passa a fazer parte da estrutura química dos solos. A partir daí, qualquer mudança física, química e/ou biológica dos compostos de fósforo precipitado nos sedimentos podem ser redissolvidos e, em sistemas naturais, exercem papel de nutriente (OPHARDT, 2008).

O fósforo tem causado impactos em corpos aquáticos tornando-se um problema ambiental e econômico, e que são abrangidos sob o termo eutrofização (EDWARDS e WITHERS, 2007). A eutrofização de ecossistemas aquáticos é o resultado do enriquecimento com nutrientes, principalmente o fósforo, que é despejado de forma dissolvida ou particulada em lagos, rios e igarapés, sendo transformados em matéria pelo metabolismo dos vegetais, causando o crescimento acelerado de algas e plantas aquáticas (SOUZA et al., 2005). No entanto, não é causada apenas pelo aporte de fósforo, mas também pelas condições ambientais, como temperatura, salinidade e luz, e características físico-químicas e hidrológicas de diferentes tipos de águas superficiais e ambientes (PIERZYNSKI et al., 2000).

3.5 FONTES DE POLUIÇÃO

Normalmente é feita uma distinção entre fontes pontuais e não pontuais (difuso) e concentrações de fósforo podem variar ao longo de várias ordens de magnitude (EDWARDS e WITHERS, 2007).

A poluição pontual compreende a descarga de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgoto, dentre outras. Estas fontes são identificadas com relativa facilidade e, portanto, podem ser facilmente monitoradas e regulamentadas (SILVA, 2008).

Para fontes pontuais, uma distinção arbitrária pode ser baseada no tamanho entre as maiores descargas urbano/industrial em igarapés de ordem superior, e pequenas descargas, dispersas, essencialmente rural. As pequenas descargas incluem efluentes de tratamento de esgoto ou vazamentos de sistemas nacionais de fossas sépticas (EDWARDS e WITHERS, 2007). Já as fontes difusas podem ser oriundas de um grande número de fontes pontuais individualmente identificadas e monitoradas. Desse modo, a quantidade de fontes de poluição numa determinada microbacia depende da qualidade das fontes e do grau de intervenção antrópica no meio (McDOWELL et al., 2001).

3.6 FÓSFORO E EUTROFIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

A extensão do problema de rios, lagos e igarapés eutrofizados preocupa uma parcela grande da sociedade (LOPES et al., 2008). A literatura caracteriza a eutrofização como natural ou cultural de acordo com a origem dos poluentes. A natural é resultado da descarga normal de fósforo e nitrogênio, provenientes de fontes naturais num determinado ecossistema.

E a cultural devido a uma série de poluentes provenientes despejados no ambiente causando o desequilíbrio ecológico (PELLEGRINI, 2005).

Nesse processo, as comunidades de plantas aquáticas são fundamentais para bioindicar o enriquecimento do fósforo nos rios, pois no ecossistema aquático passam por uma explosão de crescimento alterando completamente as propriedades físicas e químicas das águas. O risco de efeitos adversos declina somente quando as concentrações de fósforo são reduzidas. As fontes difusas de fósforo, em particular da agricultura, são contribuintes principais aos níveis do fósforo nos sedimentos dos rios, onde pode ser utilizada por algas bentônicas e por plantas enraizadas (PELLEGRINI, 2005).

Na bacia hidrográfica, por exemplo, o fósforo exportado de fontes pontuais ou difusas que podem resultar no aumento da produção primária, potencializando o desenvolvimento sazonal de crescimento de algas tóxicas e causando uma redução da qualidade da água como um todo (MOSS et al., 1996). O aumento da disponibilidade de fósforo pode afetar as taxas de crescimento de culturas permanentes individuais de espécies de plantas (algas e plantas superiores) e, conseqüentemente, a competitividade equilibrada dentro de comunidades aquáticas. Mudanças nas comunidades de plantas podem conduzir a um decaimento notavelmente grave no oxigênio dissolvido (devido a respiração das plantas), acentuando muitíssimo a sensibilidade das espécies animais e podem resultar na mortalidade (MAINSTONE e PARR, 2002). Como conseqüência, tem-se a redução da biodiversidade natural do corpo d'água e diminuição do potencial de exploração econômica (PIERZYNSKI et al., 2000). Uma vez no rio, o fósforo está ativo química e biologicamente, submetendo-se a inúmeras transformações e movendo-se entre as fases particuladas e as fases dissolvidas do

sedimento e coluna de água, e entre ambiente biótico e abiótico (MAINSTONE e PARR, 2002).

3.7 FÓSFORO EM SISTEMAS AQUÁTICOS NO BRASIL

No Brasil, o enfoque das pesquisas sobre fósforo está voltado prioritariamente para o entendimento da sua dinâmica no solo a fim de aumentar a sua disponibilidade às culturas. Os poucos trabalhos existentes sobre a dinâmica de fósforo na água têm sido desenvolvidos nas áreas da Limnologia e da Engenharia Ambiental. Normalmente, os trabalhos são realizados tomando-se o fósforo como um dos vários parâmetros de avaliação e monitoramento sazonal da qualidade da água em bacias hidrográficas. O principal resultado desses trabalhos foi estabelecimento do valor de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo total como limite crítico, sendo inclusive, adotado pela legislação brasileira para todos os cursos d'água. São poucas as pesquisas sobre o comportamento e a transferência de fósforo do ambiente terrestre para o ambiente aquático e pouca atenção tem sido dada ao problema da eutrofização das águas superficiais (PELLEGRINI, 2005).

Os impactos nos recursos hídricos são de variada magnitude e distribuição pelo país e se devem em parte à urbanização e às atividades agrícolas e industriais. As regiões Sul e Sudeste do Brasil têm como um de seus grandes desafios ambientais a recuperação de rios, lagos e represas eutrofizadas (TUNDISI, 2003). Devido ao aporte de efluentes, esgotos e fertilizantes de lavouras nas vias hídricas elevam os níveis de fosfatos (OSÓRIO e OLIVEIRA, 2001).

3.8 FÓSFORO EM SISTEMAS AQUÁTICOS NA REGIÃO AMAZÔNICA

Berner e Rao (1994) destacaram a importância do estudo do fósforo transportado pelo rio Amazonas para o oceano, devido à magnitude de descarga de água e por ser um rio relativamente não poluído. Fox et al., (1986), Fox (1989) citados por Santos et al., (2007), Berner e Rao (1994) examinaram a sistemática do fosfato no Amazonas, e em vários outros ecossistemas, concluindo que 50 % do fosfato liberado para o oceano a partir do rio Amazonas, é o resultado da dissociação dos sedimentos em suspensão, existindo um equilíbrio entre as formas particuladas e dissolvidas (principalmente o fosfato férrico/mineral hidróxido férrico), controlando a concentração de fosfato nas águas de baixa salinidade na plataforma.

Em estudos mais recentes realizados por Silva (2008) demonstrou que áreas na região amazônica como a cidade de Manaus apresenta concentrações de fósforo mais elevadas do que em ambientes naturais.

4 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 MANAUS

A área de estudo compreende um trecho da margem esquerda do Rio Negro na orla fluvial de Manaus e na área urbana e periférica da cidade. A região da cidade de Manaus delimita-se pelas coordenadas geográficas 58° 00' e 61° 00' de longitude W e 02° 00' e 03° 30' de latitude S, a altitude de 67,0 m a 21,0 m acima do nível do mar (MELO et al., 2005; SILVA, 2008) (Figura 2).

O clima da região é classificado como equatorial quente e úmido, apresentando apenas duas estações ao longo do ano: chuvosa (inverno), que ocorre entre os meses de novembro e junho; e seca (verão) de julho a outubro, período de temperaturas elevadas em torno de 38 °C, sob essas condições os rios obedecem em seus níveis ao ciclo de pluviosidade ambiental. A temperatura média anual observada em Manaus é de 26,7 °C, com variações médias entre 23,3 e 31,4 °C. A umidade relativa do ar média é de cerca de 80 % (SANTOS et al., 1985).

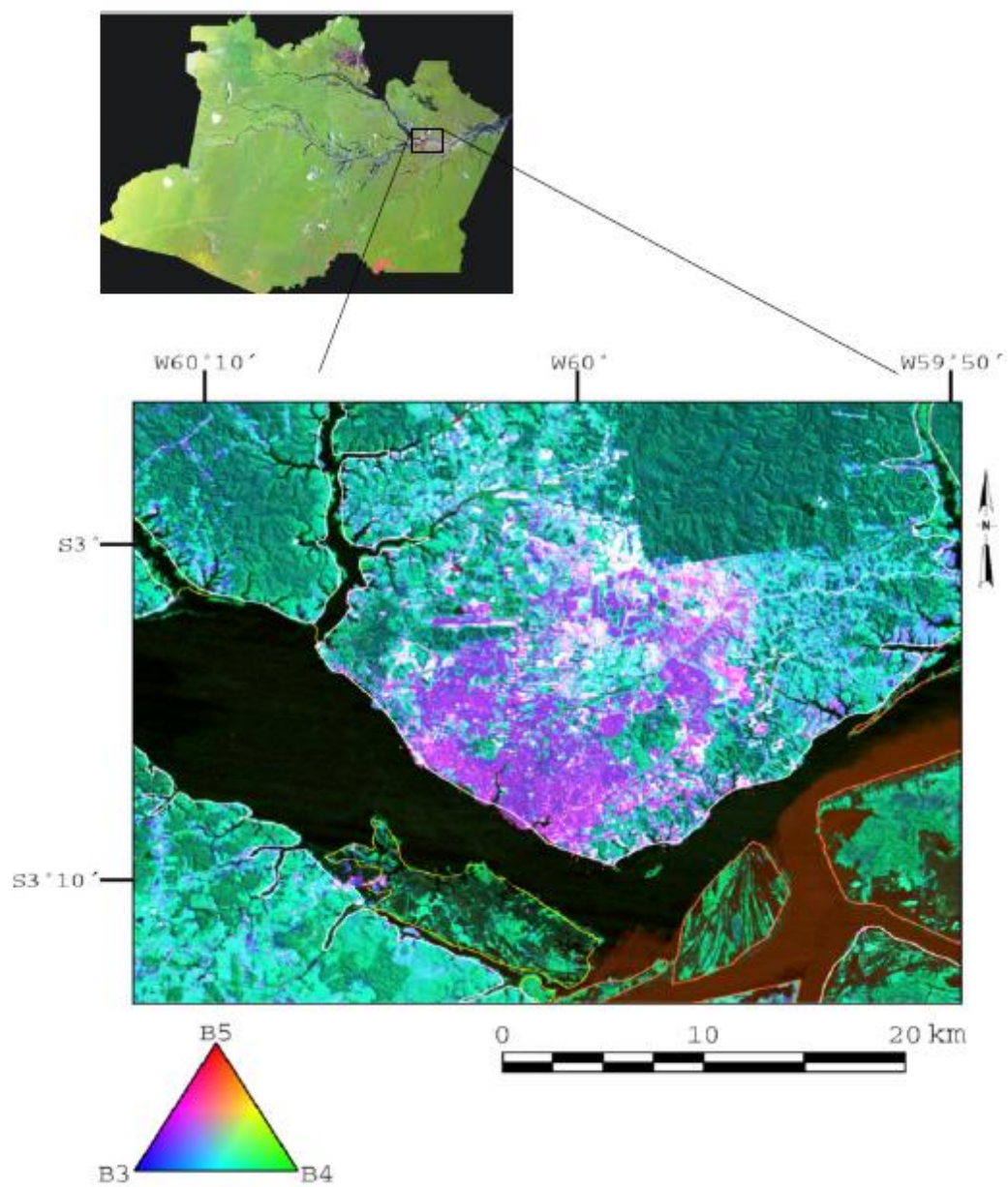


Figura 2. Localização da área de estudo na região da cidade de Manaus (imagem Landsat TM, composição RGB 543).

A cidade de Manaus é constituída por 63 bairros, situados em 6 zonas da cidade: Norte, Sul, Centro-Sul, Leste, Oeste e Centro-Oeste (IBGE, 2009; ARSAM, 2009) (Figura 3).

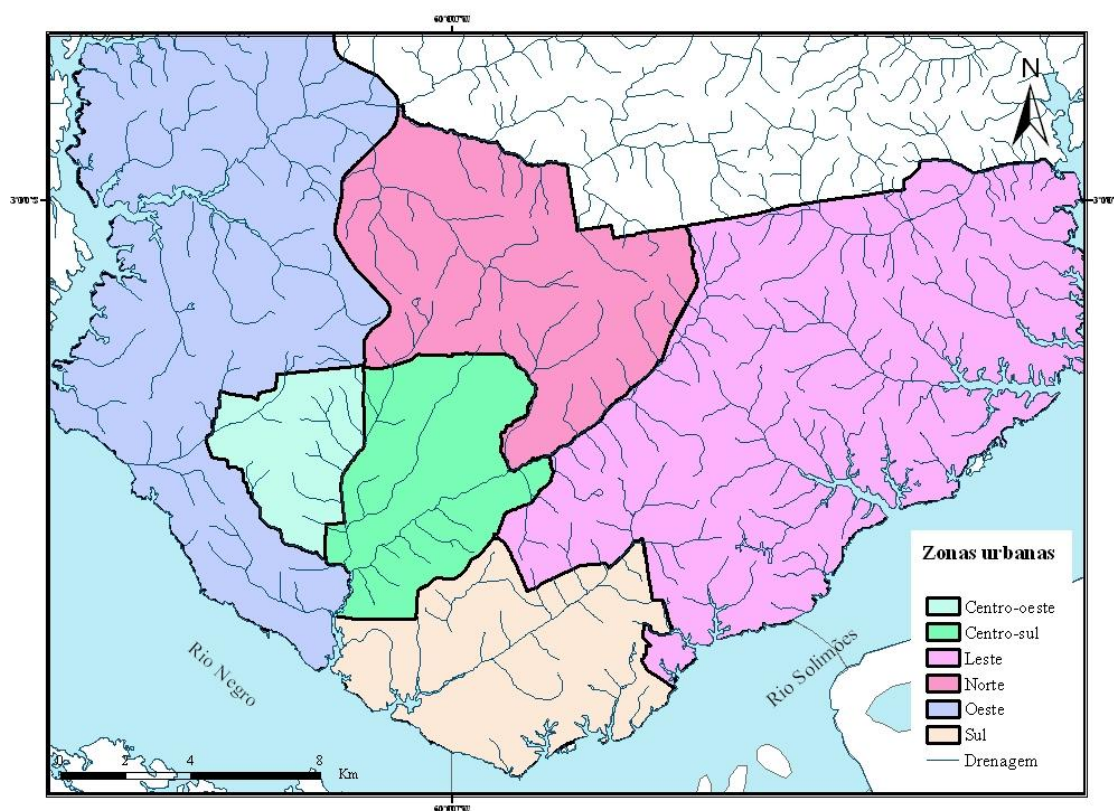


Figura 3. Divisão administrativa da cidade de Manaus por zonas.

Fonte: CPRM, 2007.

4.2 AMBIENTES DE ESTUDO

4.2.1 RECURSOS HÍDRICOS

A área urbana de Manaus abrange cinco bacias hidrográficas, todas contribuintes da bacia do rio Negro. Duas bacias encontram-se integralmente dentro da cidade – São Raimundo e Educandos – e três parcialmente inseridas na malha urbana – Tarumã-Açu, rio Puraquequara e o lago do Aleixo na área periférica da cidade (Figura 4).

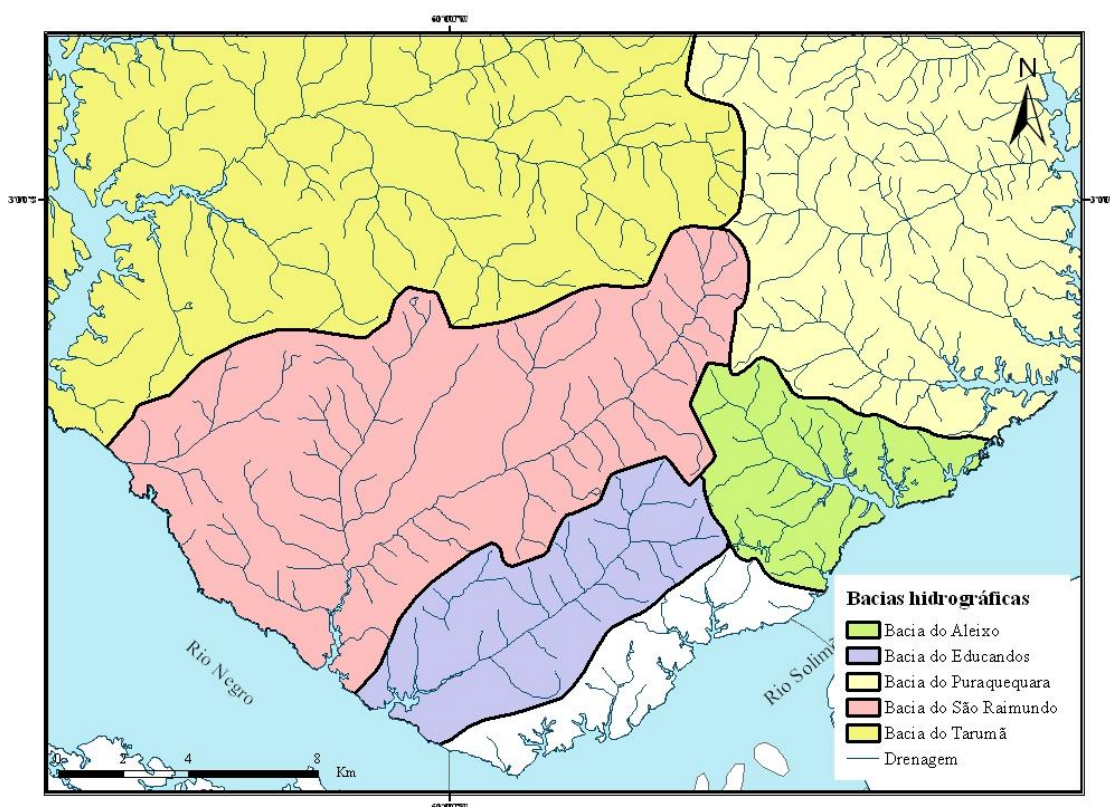


Figura 4. Principais bacias hidrográficas da cidade de Manaus.

Fonte: CPRM, 2007.

BACIA DO IGARAPÉ DO SÃO RAIMUNDO

A bacia do São Raimundo, formada pelos igarapés São Vicente, São Raimundo, Cachoeira Grande, Castelhana, Franceses, Vitória Régia, Mindú, canal do São Jorge, do Franco e do Bis, limita-se a sudoeste com o rio Negro.

O maior deles, o igarapé do Mindú (Figura 5), é um dos principais igarapés urbanos que atravessam a cidade de Manaus, que abrange aproximadamente 100 km², drenando dezenas de bairros das zonas Leste, Norte e Centro-sul, seu percurso das nascentes até o rio Negro, tem de 20 a 25 km de extensão, nos últimos 25 anos vem passando por intensos processos de degradação em função do acelerado crescimento urbano populacional. Suas nascentes estão localizadas em área de floresta primária distanciada a cerca de 2 km dos núcleos de ocupação humana (CLETO FILHO, 1998; GUEDES e SILVA, 1998). No entanto, atualmente, pelo menos uma delas foi ocupada e aterrada pelas invasões, que se transformaram no bairro Jorge Teixeira, Tancredo Neves e Cidade de Deus.



Figura 5. Igarapé do Mindú (bacia do São Raimundo).

Em todo o seu curso, assim como outros tributários do São Raimundo de menor porte, corta trechos densamente habitados (as zonas Leste, Centro-sul e Oeste, com cerca de 937,045 habitantes), a área total da bacia é de 116,46 km² enquanto seu canal principal mede 21,05 km (ALCÂNTARA e MARQUES, 2003).

BACIA DO IGARAPÉ DO EDUCANDOS

A bacia hidrográfica do Educandos, constituída pelas microbacias dos igarapés Manaus e Quarenta, e pelos canais Mestre Chico, Cachoeirinha, Lagoa Verde e Vovó, abrange uma área de 4,320 ha, possui várias nascentes localizadas na zona Leste de Manaus, nos bairros Zumbi, Amando Mendes, Conjunto Aquariquara e Coroadó (SILVA, 2008). Essa bacia drena as zonas Sul e Leste de Manaus, cuja a população está estimada em 633,326 habitantes e seu canal principal mede 13,05 km (ALCÂNTARA e MARQUES, 2003).

Sua malha hídrica possui inúmeros cursos d'água de pequeno porte e seu maior tributário, o igarapé do Quarenta, tem a principal nascente localizada na Reserva Sauim Castanheira, bairro Armando Mendes, por isso mantém ainda características naturais, com cobertura vegetal de Floresta Densa Tropical (BARRONCAS, 1999; DO VALLE, 1998). A outra nascente está localizada no bairro do Zumbi, na zona Leste, de onde já recebe esgotos domésticos e lixo. Ao passar pela área do Distrito Industrial, o igarapé do Quarenta recebe, também, efluentes das indústrias e a partir daí novas cargas de esgotos e lixo até sua confluência com o igarapé do Educandos, que por sua vez deságua no rio Negro (Figura 6).



Figura 6. Igarapé do Educandos (bacia do Educandos).

Na área do igarapé do Quarenta há uma maior ocorrência de doenças de veiculação hídrica causadas pelo lançamento dos esgotos e resíduos domésticos e industriais “*in natura*”. Os corpos hídricos principais têm extensão de 14,20 km que, adicionados aos demais afluentes, somam 35 km de cursos d’água. A população total da bacia (sujeitas às consequências dos transbordamentos e enchentes do Rio Negro) é de cerca de 580,000 habitantes.

A influência das atividades antrópicas é percebida na diferença da cor da água que muda de marrom escuro transparente, na nascente, para turva, logo no primeiro ponto a jusante, pela grande quantidade de partículas em suspensão. Apresenta vegetação secundária e até completo desmatamento das margens, o que se repete ao longo do igarapé (DO VALLE, 1998).

BACIA DO TARUMÃ

A bacia do Tarumã-açu se limita a zona Oeste da cidade com o rio Negro e é composta pelos igarapés Gigante, Marinho, Bolívia e Passarinho, possui densa malha de pequenos cursos d'água entre, os igarapés Tarumanzinho, Mariano, Acará e Matrinxã (Figura 7). Esta bacia possui uma área de 127,62 km² e drena, em maior parte, área urbana de Manaus, principalmente a zona Oeste, cuja população é estimada em 214,075 habitantes. Recebe influência dos bairros Novo Israel e Santa Etelvina pelo igarapé Acará (BARRONCAS, 1999; ALCÂNTARA e MARQUES, 2003)

A bacia do Tarumã possui densidade populacional menor que as bacias do Educandos e São Raimundo, no entanto, já demonstra sinais de impactos pelas atividades antrópicas em seu entorno. As atividades de exploração de areia e pedra para construção civil e da agropecuária observadas por Santos e Ribeiro (2001) nas proximidades da Cachoeira Alta, que ocorrem desde a década de 70, causaram impactos físicos pelo desmatamento que, por sua vez, comprometeu a qualidade da água e a vazão da cachoeira.

A bacia do igarapé do Tarumã está sujeita, também, aos impactos do aterro sanitário do km 19 da AM 010 (Manaus – Itacoatiara), pelo igarapé Matrinxã, que tem duas de suas nascentes na área do aterro, uma delas com a possibilidade de ser aterrada pelas camadas de lixo e em outro ponto, ainda dentro do aterro, o igarapé tem suas águas represadas, formando uma lagoa, segundo Barroncas (1999). Apesar desses impactos que retirou grande parte da vegetação nativa, substituída por vegetação secundária, a bacia do Tarumã ainda representa a região fitoecológica da Floresta Densa Tropical, sub-região aluvial da Amazônia, na qual Manaus está inserida (BENTO, 1998).



Figura 7. Igarapé da Bolívia (bacia do Tarumã).

BACIA DO RIO PURAQUEQUARA

A bacia do Puraquequara compreende, basicamente, um igarapé principal e lago. Ao contrário das outras três bacias, esta deságua no rio Amazonas (Figura 8).



Figura 8. Lago do Puraquequara (bacia do Puraquequara).

BACIA DO LAGO DO ALEIXO

O lago do Aleixo compreende uma área urbana e rural, limita-se a zona Leste, entre os bairros Mauazinho e Colônia Antônio Aleixo, e ao rio Negro, possui influência da atividade antrópica, no entanto, ainda apresenta grande área de vegetação primária (Figura 9).



Figura 9. Lago do Aleixo (bacia do lago do Aleixo).

RIO NEGRO

O rio Negro é o terceiro maior tributário do Rio Amazonas quanto à descarga, que é, em média, de $30,000 \text{ m}^3/\text{seg}$, e o quinto maior do mundo. Sua bacia drena uma área de aproximadamente 700 km^2 por mais de $1,000 \text{ km}$ de extensão. Suas nascentes se localizam nos Llanos colombianos em vasta região de savana, drenando a maior parte de seu curso superior rochas do Escudo das Guianas, e no seu médio e baixo curso, as rochas paleozóicas, mesozóicas e cenozóicas da Bacia Sedimentar do Amazonas até a confluência com o rio Solimões para formar o Amazonas. Essas áreas são formadas por sedimentos consolidados, de relevo suave e densa vegetação, o que reduz a erosão. Em frente à cidade de Manaus chega a

atingir 12 km de largura e a 100 m de profundidade, no entanto, sua velocidade é baixa, cerca de 3 km/h (SIOLI, 1984).

REGIME HIDROLÓGICO

O estado do Amazonas, por sua posição geográfica, está sob as influências de zonas climáticas diferentes dos dois hemisférios, nos quais os períodos chuvosos se alternam, por isso está sujeito a diversos regimes de chuvas, o que condiciona na sua rede hidrográfica a períodos alternados de oscilação das águas no leito dos rios.

Esse regime de chuvas promove uma alternância entre as épocas de cheia dos afluentes da margem esquerda em relação aos da margem direita e, como consequência, ocorre a oscilação periódica do rio Amazonas, que se equivale ao regime do rio Negro. Por isso as medidas diárias do nível das águas feitas pela administração do Porto de Manaus são referentes ao regime do Solimões/Amazonas. A subida da águas do rio Negro começa com o início do período de chuva em dezembro e atinge o valor máximo, em geral, no mês de junho. A vazante começa no mês de julho e atinge o menor nível em novembro ou outubro, de acordo com as medidas do nível do rio Negro, em Manaus (PINTO, 2002).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

As amostras de água foram coletadas nas superfícies dos igarapés entre 20 e 40 cm de profundidade em frasco de polietileno com capacidade de 300 mL, previamente lavado com solução de ácido nítrico 20 % e enxaguada com água destilada (ZENEBO et al., 1994), em cada ponto de coleta foram misturadas amostras simples de 1 L, em balde de polietileno, formando uma amostra composta de 4 L.

Foram medidos os valores de pH (pHmetro digital WTW-330i) das amostras no laboratório no mesmo dia de coleta e realizada a análise imediata após a amostragem (GARDOLINSKI et al., 2004, citado por WORSFOLD et al., 2005).

5.2 PROCEDIMENTO LABORATORIAL

Os procedimentos laboratoriais foram realizados no Laboratório de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas.

5.3 LAVAGEM E ESTERILIZAÇÃO DE VIDRARIAS

As vidrarias utilizadas para as medidas da concentração de ortofosfato foram lavadas com detergente neutro, em seguida enxaguadas com água destilada e lavadas com solução de ácido nítrico a 20 % e enxaguadas com água destilada (ZENEBO et al., 1994).

5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO

Os íons de ortofosfato total ou fosfato solúvel foram determinados pelo método do molibdato de amônio, que consiste em reagir este composto com ácido ascórbico e tartarato de potássio em meio ácido e, reduzir a ácido fosfomolibdico formando o azul de molibdênio. A intensidade da cor é proporcional à concentração de fosfato na amostra (MURPHY e RILEY, 1962) descrito em Strickland e Parsons (1968) com auxílio de espectrômetro. A medida da concentração de ortofosfato foi realizada no comprimento de onda de 885 nm (APHA, 1985) em um espectrômetro da marca SHIMADZU (modelo UV 1650PC), cuja precisão máxima é de $\pm 15\%$ na faixa de concentração de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ de ortofosfato (PARANHOS, 1996).

As amostras de água foram preparadas pela adição de 50 mL da amostra, no entanto, quando a quantidade de ortofosfato da amostra demonstrava ser superior ao do padrão, ou seja, quando se apresentava fora do limite da curva padrão utilizada, a amostra era diluída em água destilada, e dosadas na forma de íon ortofosfato pela adição de 5 mL da mistura de reagentes (soluções de molibdato de amônio, ácido sulfúrico, ácido ascórbico e tartarato de potássio e antimônio). Foi preparada uma solução padrão estoque de ortofosfato ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), de onde foi retirado 1 mL desta solução e avolumado para 50 mL (solução trabalho) com água destilada, em seguida foi retirado 1, 2, 3, 4,5 e 6 mL da solução trabalho, e avolumados em balões de 100 mL com água destilada. Destas soluções foram retirados 50 mL e adicionados em erlenmeyer com 5 mL da mistura de reagentes (Figura 10).

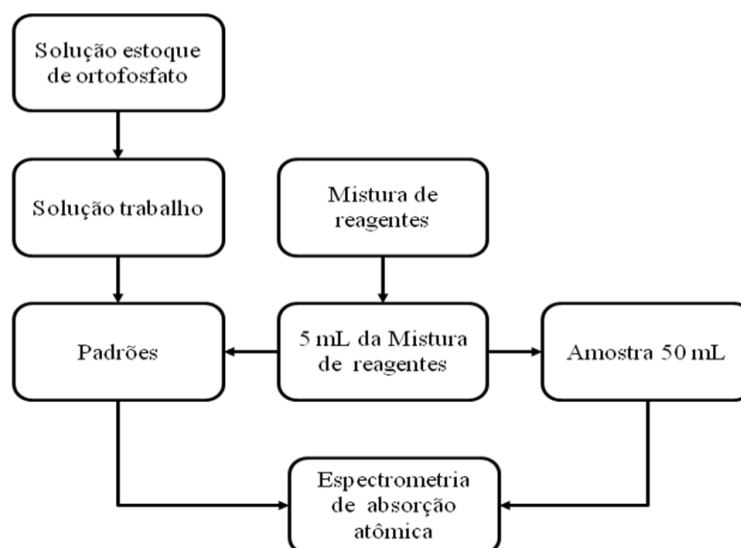


Figura 10. Esquematização para a determinação do ortofosfato.

5.1 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES DE ORTOFOSFATO

As espécies de ortofosfatos foram determinadas a partir da concentração de ortofosfato total dissolvido, cujos valores são usados no modelo matemático proposto por Butler (1998). Assim, as concentrações de H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} podem ser determinadas por:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_a} \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_a} \quad (2)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_a} \quad (3)$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_a} \quad (4)$$

Em que C_a é o balanço de massa de todas as espécies de fosfato:

$$C_a = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (5)$$

Substituindo a equação (5) nas equações (1), (2), (3) e (4) têm-se:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_a} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + k_{a1}[\text{H}^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}} \quad (6)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_a} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + k_{a1}[\text{H}^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}} \quad (7)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_a} = \frac{k_{a1}k_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + k_{a1}[\text{H}^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}} \quad (8)$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_a} = \frac{k_{a1}k_{a2}k_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + k_{a1}[\text{H}^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}} \quad (9)$$

Cujos $\text{p}K_{a1} = 2,2$ e $\text{p}K_{a2} = 7,2$ e o $\text{p}K_{a3} = 12,7$ e a soma fração pode ser escrita da seguinte forma: $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$.

Assim, com auxílio de planilha eletrônica, bem como das equações 6 a 9, das concentrações de ortofosfato dissolvida, dos valores de constantes de ionização e pH medidos,

as espécies PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 e foram determinadas nas amostras de águas superficiais coletadas nas bacias hidrográficas de Manaus.

5.2 ANÁLISE DOS DADOS E PROCESSAMENTO DOS DADOS

O processamento geoestatístico foi realizado com o programa Arcgis (versão 9.1), em que se utiliza a função de interpolação superficial dos dados para estimar os valores determinados de pH, concentração e as espécies de ortofosfato e, desta forma, avaliar a distribuição destas variáveis nas bacias próximas e na cidade de Manaus. Este método geoestatístico é baseado na teoria de variáveis regionalizadas distribuídas no espaço. Para tanto, é feita a suposição de que o pH e espécies de ortofosfato são variáveis aleatórias $Z(x)$, em que x denota dimensões bidimensionais para as coordenadas espaciais (MITAS e MITASOVA, 1988).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 MEDIDAS DE pH

Os valores de pH obtidos na seca, com variação média de 6,61 a 7,03, quando comparados com o processo de crescimento de Manaus, verifica-se que existe uma relação entre essas duas variáveis (Figura 11); ou seja, as áreas mais recentes onde há expansão da cidade por invasões e loteamentos possuem valores mais altos. Esse comportamento não pode ser afirmado para cheia, pois os valores de pH de 5,59 a 6,75 não acompanham o crescimento da cidade, praticamente se observa um semi-variograma homogêneo. Ao contrário da literatura que mostra que as águas pretas apresentam valores de pH de 3,7 a 6,9 da seca para cheia (SIOLI, 1956).

O comportamento observado na seca demonstra que as alterações observadas são conseqüências diretas do desmatamento recente (zona Norte e Oeste de Manaus). Nas áreas consideradas urbanizadas, como a zona Sul e Centro-sul, apresentam ainda uma tendência a ter mais altos valores de pH. Dessa forma, quanto mais antigas as zonas mais estáveis serão os valores de pH, principalmente entre 6,60 e 6,90.

Percebe-se também que apesar da zona Centro-sul ser caracterizada por ter melhor infraestrutura, apresenta uma região abrangente no semi-variograma para os valores entre 6,9 e 7,5. Na zona Oeste da cidade, que ainda possui grande parte de área verde preservada, o valor de pH é relativamente mais baixo em cerca de 0,40 unidade. Os resultados encontrados mostram que as águas naturais da região Amazônica, cujos valores de pH variam de 3,5 a 6,0 da seca para a cheia, possui suas acidez modificadas devido ao processo de

ocupação desordenado. O aumento é mais evidente nas ocupações recentes formadas durante o processo de evasão, quando o valor de pH passa a ser de 6,5 a 7,5.

Na cheia, a Figura 12 mostra que o aumento de pH (4,90-7,10) avança sobre as áreas que estão sendo utilizadas para expansão urbana, seguindo para as zonas Leste, Oeste e Norte. Apesar de valores mais baixos que na seca, a expansão dos valores de pH ocorre da área central (zonas Sul, Centro-sul e Centro-oeste) para a periferia da cidade, ou seja, para aqueles locais de expansão da cidade com pouca ou nenhuma infraestrutura.

Fenômeno semelhante foi observado por Fonseca et al., (1982), Marmos (2007) e Barroncas (1999), que atribuíram as alterações dos valores de pH naturais do igarapés da cidade, ao fato do processo de ocupação desordenado sem infraestrutura necessária e áreas contaminadas por metais pesados, causando aumento da carga poluidora na bacia do rio Negro.

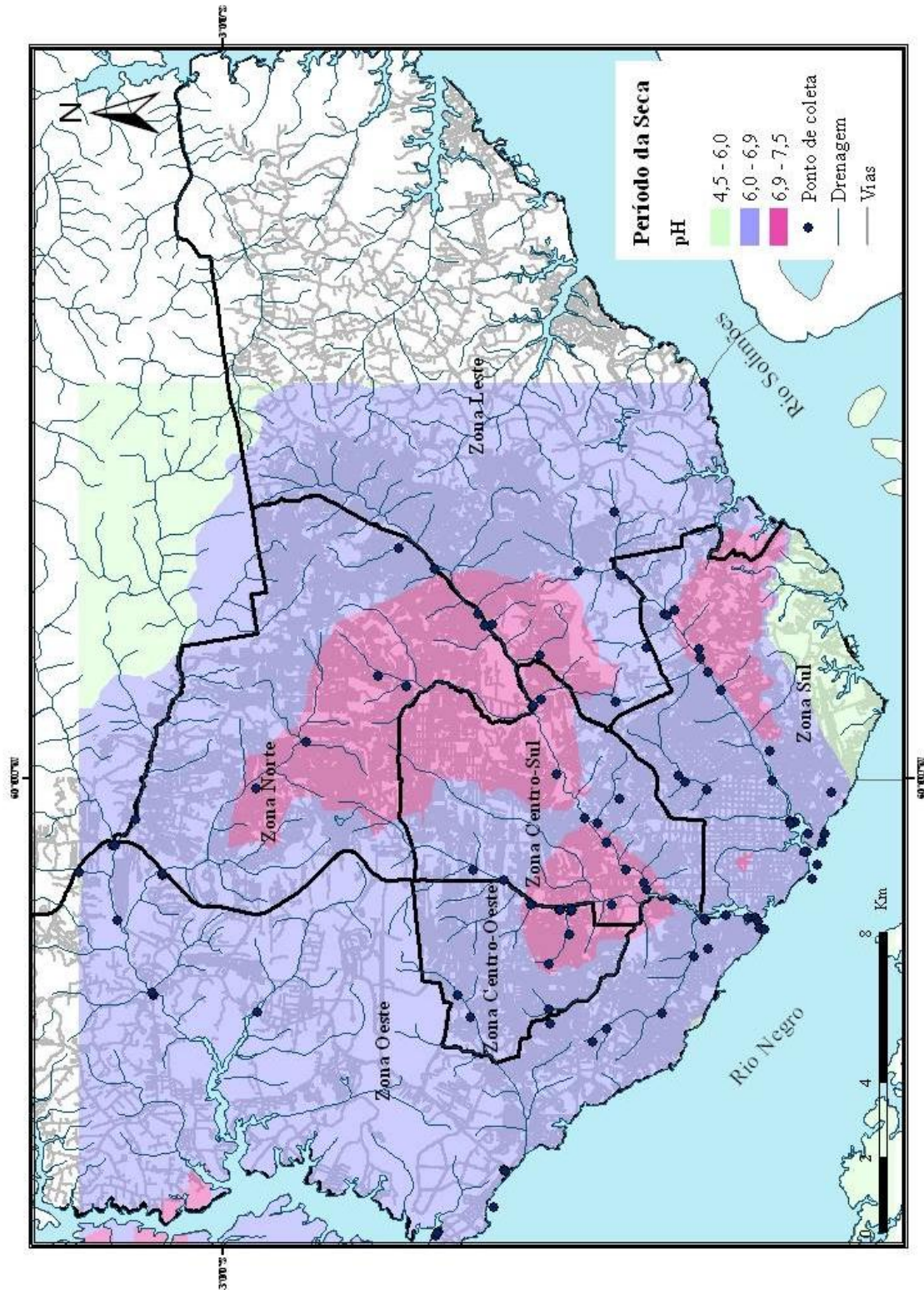


Figura 11. Distribuição geoestatística dos valores de pH no período da seca na cidade de Manaus.

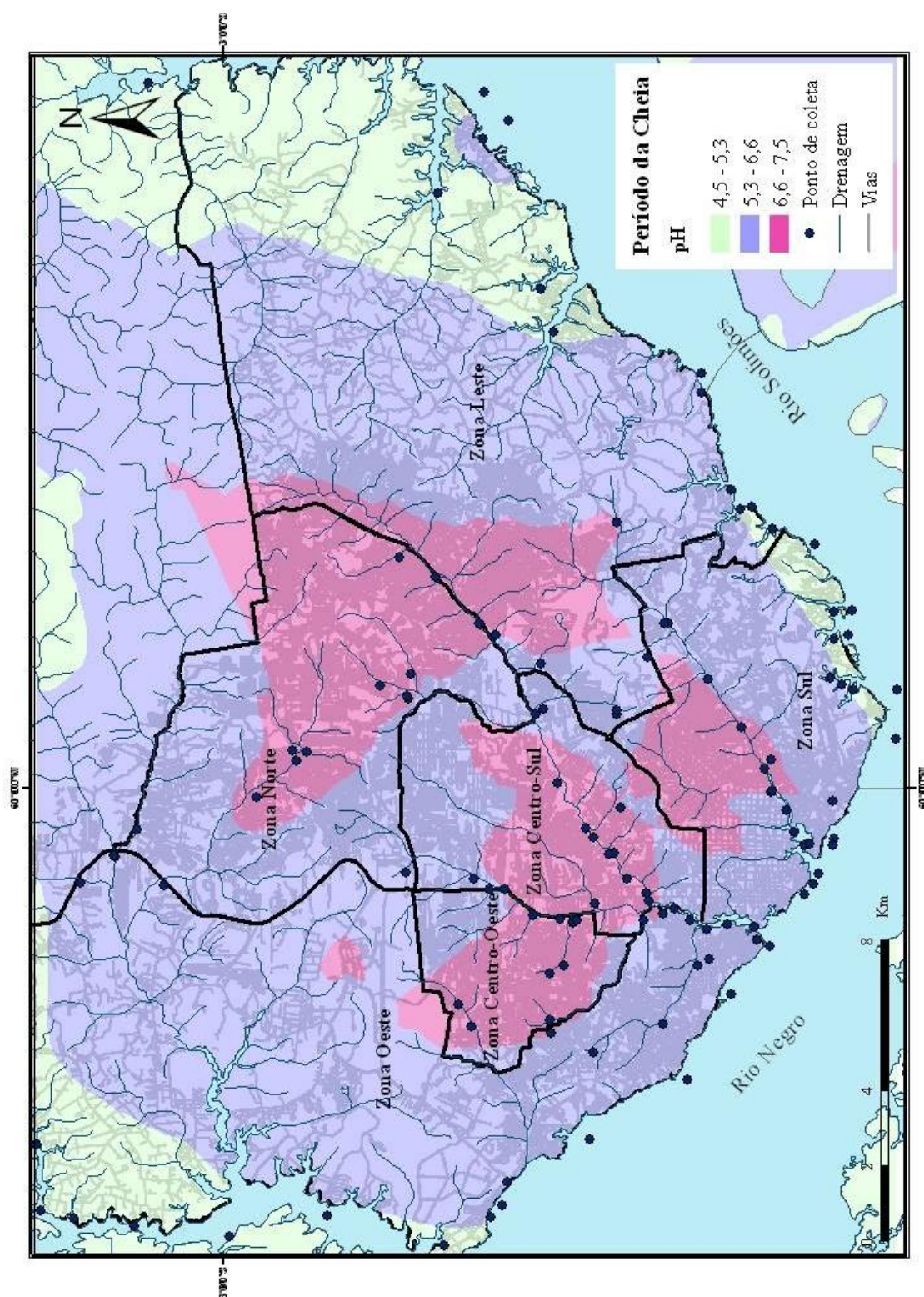


Figura 12. Distribuição geostatística dos valores de pH no período da cheia na cidade de Manaus.

6.2 CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO

Em toda a região da cidade de Manaus, foram coletadas 103 amostras durante o período da seca e, 124 amostras no período da cheia. Na seca, notou-se que houve uma diferença espacial dos valores de ortofosfato entre as zonas centrais e periféricas, pois estiveram em maior amplitude sobre áreas mais habitadas, principalmente entre as zonas Centro-oeste, Centro-sul, Sul e Leste (Figura 13). Observa-se que áreas periféricas, como a zona Norte e Oeste da cidade de Manaus, já apresentam concentrações de ortofosfato expressivas e com área espacial relativamente grande, com valores de 0,04 a 1,93 mg L⁻¹ e 0,09 a 39,17 mg L⁻¹, respectivamente. A zona Centro-sul demonstrou o maior valor para a concentração com 2,92 mg L⁻¹, apresentando uma diferença de 1,53 mg L⁻¹ com relação à zona Leste, onde obteve o menor valor médio.

Valores semelhantes foram encontrados entre as zonas Oeste, Sul e Centro-oeste, com médias de 2,51, 2,42, e 2,36 mg L⁻¹, respectivamente. No entanto, deve ser relevante que tais zonas sejam estruturalmente diferentes, como a zona Oeste é maior em extensão com relação às demais e possui grande área verde.

Na cheia, os valores apresentaram diferenças significativas entre a área urbana e a orla de Manaus (Figura 14). Como esperado, as concentrações são mais elevadas na área urbana e menores ao longo da orla, indicando que o processo de diluição de poluente pelo rio Negro ainda mantém as propriedades de suas águas em patamares naturais.

Nota-se que, áreas com concentrações relativamente altas são maiores que na seca, porém, mais baixas (Tabela 2). As concentrações mais altas ainda se localizam, principalmente, entre as zonas Centro-oeste, Centro-sul, Sul e Leste. No entanto, a zona Norte

passou a ter uma maior abrangência dessa concentração com uma variação de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$. Na zona Oeste a variação do período da seca para a cheia foi de $2,13 \text{ mg L}^{-1}$, valores mais baixos que da seca. Variações similares foram observados para as zonas Leste, e Centro-oeste com $1,10$ e $1,06 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, e nas zonas Centro-sul e Sul com variação relativamente maior, com $1,27$ a $1,65 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 2. Média das concentrações de ortofosfato mg L^{-1} , mínimos e máximos, encontradas nas zonas da cidade de Manaus (período da seca e cheia).

Zonas	Período	Ortofosfato total mg L^{-1}		
		Mínimo	Máximo	Média
Norte	Seca	0,45	1,93	$1,63 \pm 1,42$
Oeste		0,07	39,1	$2,51 \pm 6,66$
Sul		0,10	18,4	$2,42 \pm 3,62$
Leste		0,04	2,81	$1,39 \pm 1,37$
Centro-sul		0,40	9,44	$2,92 \pm 2,70$
Centro-este		0,27	5,55	$2,36 \pm 2,15$
Norte	Cheia	0,08	4,38	$1,43 \pm 1,50$
Oeste		0,04	1,62	$0,39 \pm 0,45$
Sul		0,06	3,76	$0,78 \pm 1,12$
Leste		0,02	2,09	$0,31 \pm 0,57$
Centro-sul		0,18	4,73	$1,65 \pm 1,37$
Centro-este		0,26	4,44	$1,30 \pm 1,31$

Média $\pm$ desvio-padrão dos pontos de cada zona da cidade.

As áreas centrais da cidade de Manaus apresentam valores mais altos de concentração de ortofosfato, visto que tais zonas possuem uma maior densidade demográfica, em contrapartida com as zonas Norte e Leste que a concentração de ortofosfato acompanha a expansão populacional.

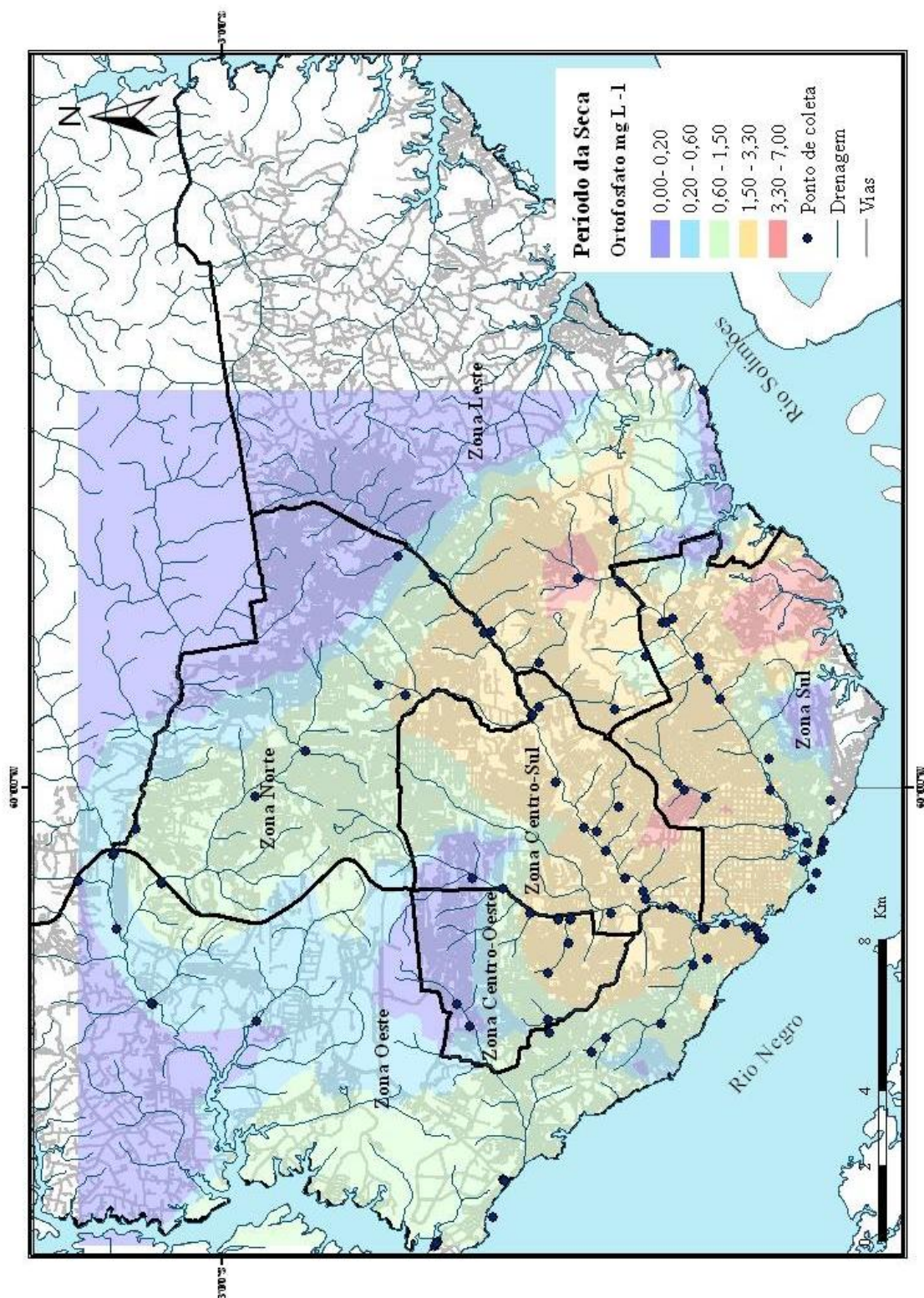


Figura 13. Distribuição geoestatística da concentração de ortofosfato mg L⁻¹ no período da seca na cidade de Manaus.

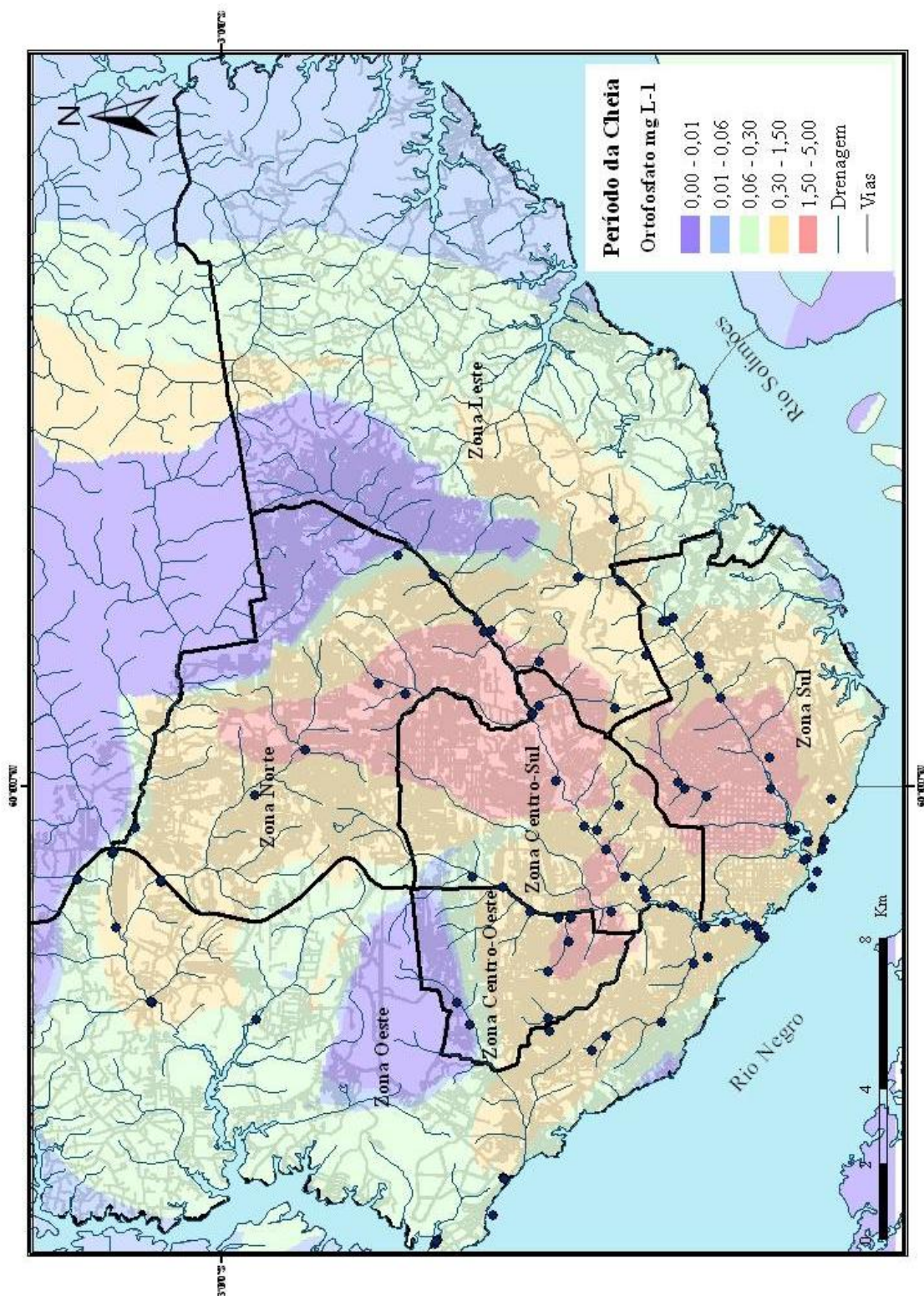


Figura 14. Distribuição geoestatística da concentração de ortofosfato mg L⁻¹ no período da cheia na cidade de Manaus.

Entre as zonas não houve variação do fósforo com o pH na cheia, assim como na seca, no entanto, a concentração de ortofosfato foi relativamente mais baixa em cerca de 1,28 mg L⁻¹.

Ao analisar as concentrações de ortofosfato total, verifica-se a falta de um sistema eficiente de tratamento de águas na cidade de Manaus. A grande variação de valores de concentração evidencia as diversas fontes de fósforo que são lançadas nos corpos hídricos da cidade. Assim, a concentração pode variar de 0,04 a 5,31 mg L⁻¹, na bacia do São Raimundo. Evidentemente, o aumento da concentração de ortofosfato está diretamente ligado à falta de tratamento de efluentes, de modo que, os maiores valores são registrados naquelas áreas com maior concentração urbana.

Altos valores podem ter ocorridos em função de eventos pluviométricos no período, ou de condições internas dos corpos de água, como estratificação e desestratificação ou isotermia no inverno (SOUZA et al., 2005). Outro aspecto que deve ser considerado é a turbulência observada em corpos hídricos, pois aumenta a quantidade de oxigênio dissolvida na água, favorecendo a interação do fósforo com a matéria orgânica dissolvida que aliada as variações de pH da água reduzem a atividade dos argilominerais que constituem os sedimentos liberando dessa forma o fósforo para corpo hídrico (KOSKI-VÄHÄLÄ e HARTIKAINEN, 2001 citado por PELLEGRINI, 2005).

Observaram-se valores consideravelmente altos com extensão espacial de praticamente toda a cidade de Manaus, somente alguns pontos relataram valores mais baixos na periferia da cidade, porém considerados altos. O comportamento da concentração de

ortofosfato não variou com o pH, comportando-se ao longo dos pontos com valores de 0,04 a 6,62 mg L⁻¹, na seca e 0,02 a 4,73 mg L⁻¹ na cheia.

Os valores encontrados na região da cidade de Manaus quando comparados aos da Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA – N° 357/2005) demonstram valores acima do permitido, tanto para ambientes lênticos (0,03 mg L⁻¹) como ambientes intermediários ou lóticos (0,05 mg L⁻¹). A partir de trabalhos estabeleceu-se o valor de 0,025 mg L⁻¹ de fósforo total como limite crítico, sendo inclusive, adotado pela legislação brasileira para todos os cursos d'água. No entanto, ao se considerar as peculiaridades edafoclimáticas, geomorfológicas, fitogeográficas e principalmente as diferenças culturais na ocupação e uso dos recursos naturais em cada região, pode-se inferir que esse valor não representa o real potencial poluidor do fósforo em um determinado recurso hídrico (PELLEGRINI, 2005).

Em ambientes naturais os valores são extremamente baixos, uma vez que o fósforo na maioria das vezes não está disponível em abundância geologicamente natural (MAINSTONE e PARR, 2002), sendo apresentados os valores de 1,22, 1,39 e 1,21 mg L⁻¹ em um curso de rio na região sul do Brasil (COPETTI et al., 2007). Já para a região da bacia Amazônica alguns estudos relataram valores de 0,01 a 0,11 mg L⁻¹ (SANTOS e RIBEIRO, 1988; SANTOS et al., 1985), outras pesquisas identificaram também valores abaixo do limite de detecção <0,001 a 0,19 mg L⁻¹ ou até mesmo com valor nulo (CAMPOS, 1994; OLIVEIRA, 2004; HORBE et al., 2005).

O fósforo é o elemento mais deficitário observado nas águas amazônicas. No rio Negro o fosfato apresenta valores baixos ou até mesmo abaixo do limite de detecção, em

alguns igarapés da zona Norte de Manaus - os valores foram de $<0,056 \text{ mg L}^{-1}$ (SANTOS e RIBEIRO, 1988; SANTOS et al., 2007).

A eutrofização dos ecossistemas aquáticos é a consequência de histórico de ocupação humana e uso dos solos, nas quais tornam os níveis de fósforo na água relativamente altos. O fato de a eutrofização estar comumente relacionada a lagos e reservatórios se deve a razão de que esses ambientes apresentam as condições necessárias para a sua visualização, manifestadas em suas consequências. Nos ambientes em que os fluxos são contínuos e turbulentos, como em pequenos rios de áreas de encosta e igarapés, é pouco comum serem visualizadas manifestações desse fenômeno. Porém, são nesses locais que as causas e não as consequências podem ser identificadas na sua origem (PELLEGRINI, 2005).

6.3 COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE ORTOFOSFATO

Os cálculos das concentrações de ortofosfato indicam que as espécies predominantes no sistema hídrico de Manaus são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (Tabela 3). Para a seca, os valores das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} variaram de 0,33 a $47,80 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,02 a $35,70 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Nas figuras 15 e 16 demonstram a ampla área em que as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} se distribuem no corpo hídrico da cidade de Manaus. Apesar de haver uma diferença de $4,04 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, o comportamento das duas espécies é mesmo que aquele observado para a concentração de ortofosfato. Em termos de zonas da cidade, as concentrações das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} nas zonas Sul, Centro-sul e Centro-oeste, apresentaram médias muito próximas entre si. A variação obtida para H_2PO_4^- foi de $1,10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e para HPO_4^{2-} de 4,68

$\mu\text{mol L}^{-1}$ entre as zonas Sul e Centro-sul. No caso da zona Centro-oeste os valores foram semelhantes para ambas as espécies.

Entre as zonas Norte e Oeste a espécie H_2PO_4^- ocorreu uma diferença de 4,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e para HPO_4^{2-} médias similares com 4,12 (zona Norte) e 4,58 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (zona Oeste). Valores similares também foram encontrados para a espécie H_2PO_4^- entre a zona Leste e Oeste com médias de 9,23 e 8,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e HPO_4^{2-} com médias de 4,58 e 4,85 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Entre todas as zonas coletadas, a zona Centro-oeste foi a que apresentou a maior concentração para as duas espécies.

Tabela 3. Média das concentrações das espécies $\mu\text{mol L}^{-1}$ mais abundantes de ortofosfato, mínimos e máximos, encontradas nas zonas da cidade de Manaus (período da seca e cheia).

Zonas	Período	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \mu\text{mol L}^{-1}$			$\text{HPO}_4^{2-} \mu\text{mol L}^{-1}$		
		Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média
Norte	Seca	16,5	1,60	$5,08 \pm 4,75$	16,2	0,23	$4,12 \pm 5,89$
Oeste		39,1	0,07	$9,23 \pm 10,7$	0,68	32,9	$4,58 \pm 7,54$
Sul		0,12	5,13	$12,3 \pm 12,3$	1,07	33,2	$5,05 \pm 7,85$
Leste		0,11	3,16	$8,03 \pm 9,16$	0,33	24,1	$4,84 \pm 6,88$
Centro-sul		0,40	9,44	$13,5 \pm 17,5$	1,09	59,8	$9,72 \pm 13,7$
Centro-este		0,27	5,27	$11,8 \pm 11,3$	1,90	33,5	$11,8 \pm 12,8$
Norte	Cheia	0,80	39,0	$13,2 \pm 12,7$	1×10^{-5}	7,12	$2,03 \pm 2,86$
Oeste		0,23	12,4	$3,7 \pm 3,72$	8×10^{-7}	4,71	$0,51 \pm 1,12$
Sul		0,66	29,9	$6,05 \pm 8,35$	0,0001	17,5	$1,53 \pm 3,86$
Leste		0,09	20,2	$2,66 \pm 4,97$	1×10^{-7}	2,74	$0,27 \pm 0,73$
Centro-sul		2,79	42,7	$14,1 \pm 11,5$	2×10^{-4}	10,5	$3,31 \pm 3,48$
Centro-este		5,31	37,5	$11,8 \pm 10,2$	0,0017	9,24	$2,24 \pm 3,23$

Média $\pm$ desvio-padrão dos pontos de cada zona da cidade.

As mudanças nos semi-variogramas demonstraram distribuições diferenciadas entre as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} . Para H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} os valores mais altos foram

encontrados na região central da cidade entre as zonas Centro-oeste, Centro-sul, Sul e Leste. Apesar de ocupar a mesma espacialização que H_2PO_4^- observou-se que a espécie HPO_4^{2-} apresentou valores em proporções bem menores. Na cheia, a espécie H_2PO_4^- variou de 0,09 a $42,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ e HPO_4^{2-} variou de 1×10^{-7} a $17,50 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores mais próximos entre as médias para a espécie H_2PO_4^- foram entre as zonas Norte, Centro-sul e Centro-oeste com 11, 86 e $14,14 \mu\text{mol L}^{-1}$, médias mais próximas foram entre as zonas Oeste e Leste com diferença de $1,04 \mu\text{mol L}^{-1}$, a zona Sul obteve a média de $6,05 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para a espécie HPO_4^{2-} as zonas Norte e Centro-oeste apresentam médias relativamente semelhantes com 2,03 e $2,24 \mu\text{mol L}^{-1}$, assim como as zonas Oeste e Leste com diferença de $0,23 \mu\text{mol L}^{-1}$, já a zona Centro-sul alcançou valor médio de $3,31 \mu\text{mol L}^{-1}$ com uma diferença de $1,27 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a zona Oeste, a zona Sul atingiu a média de $1,53 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Nas Figuras 17 e 18 demonstram a ampla área em que as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} ocupam na cidade de Manaus, cujos semi-variogramas indicam distribuições diferenciadas entre si. Os valores mais altos são destacados na região central da cidade principalmente entre as zonas Norte, Centro-sul, Sul com valores de 6,74 (H_2PO_4^-) a $42,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ (HPO_4^{2-}). A espécie HPO_4^{2-} ocupa uma espacialização em dimensões bem maiores para valores mais altos quando comparada a H_2PO_4^- em todas as zonas da cidade, sendo que os valores mais altos de HPO_4^{2-} foi de 0,11 a $17,50 \mu\text{mol L}^{-1}$.

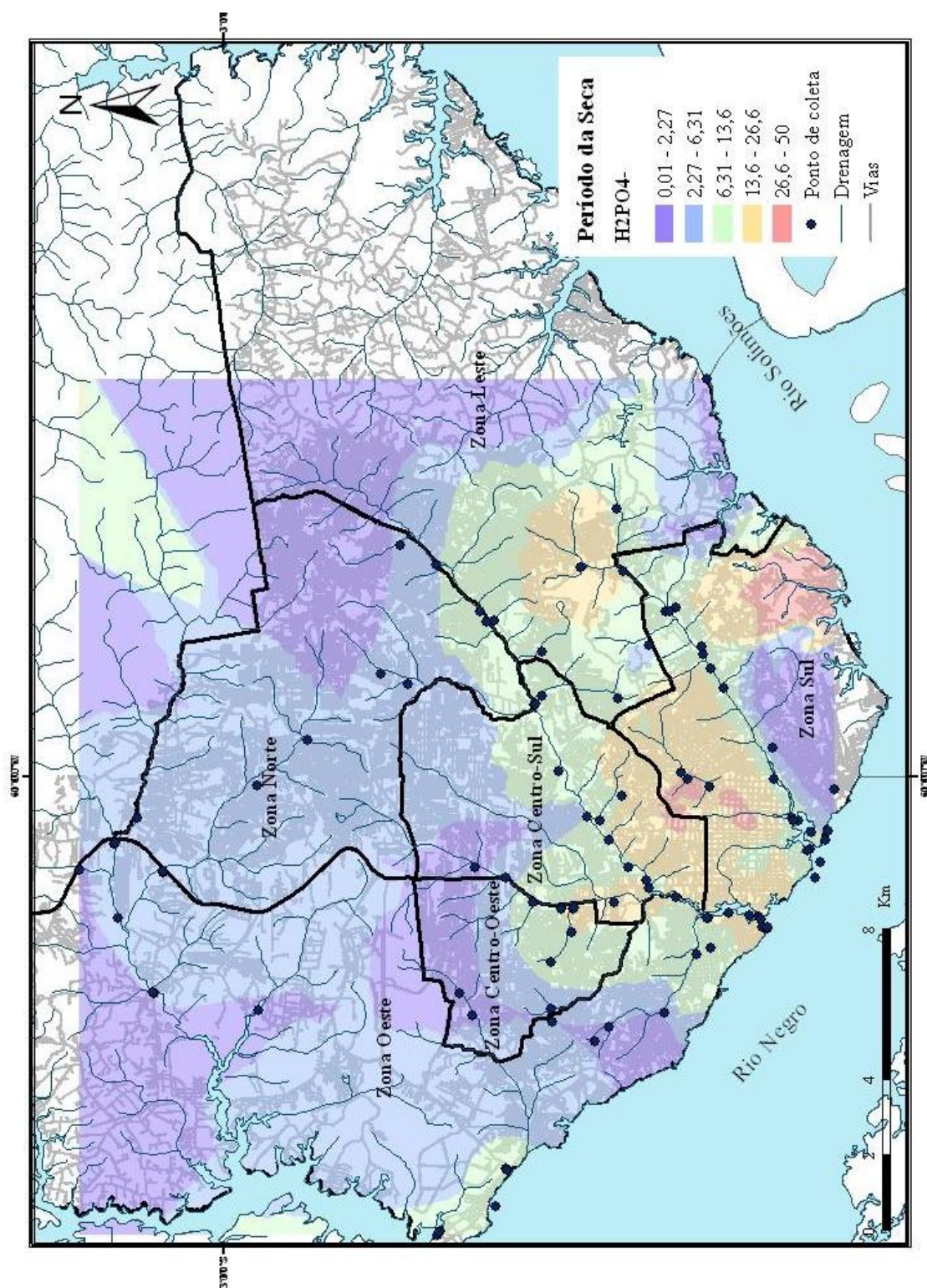


Figura 15. Distribuição dos valores da espécie $\text{H}_2\text{PO}_4^- \mu\text{m L}^{-1}$ no período da seca na cidade de Manaus.

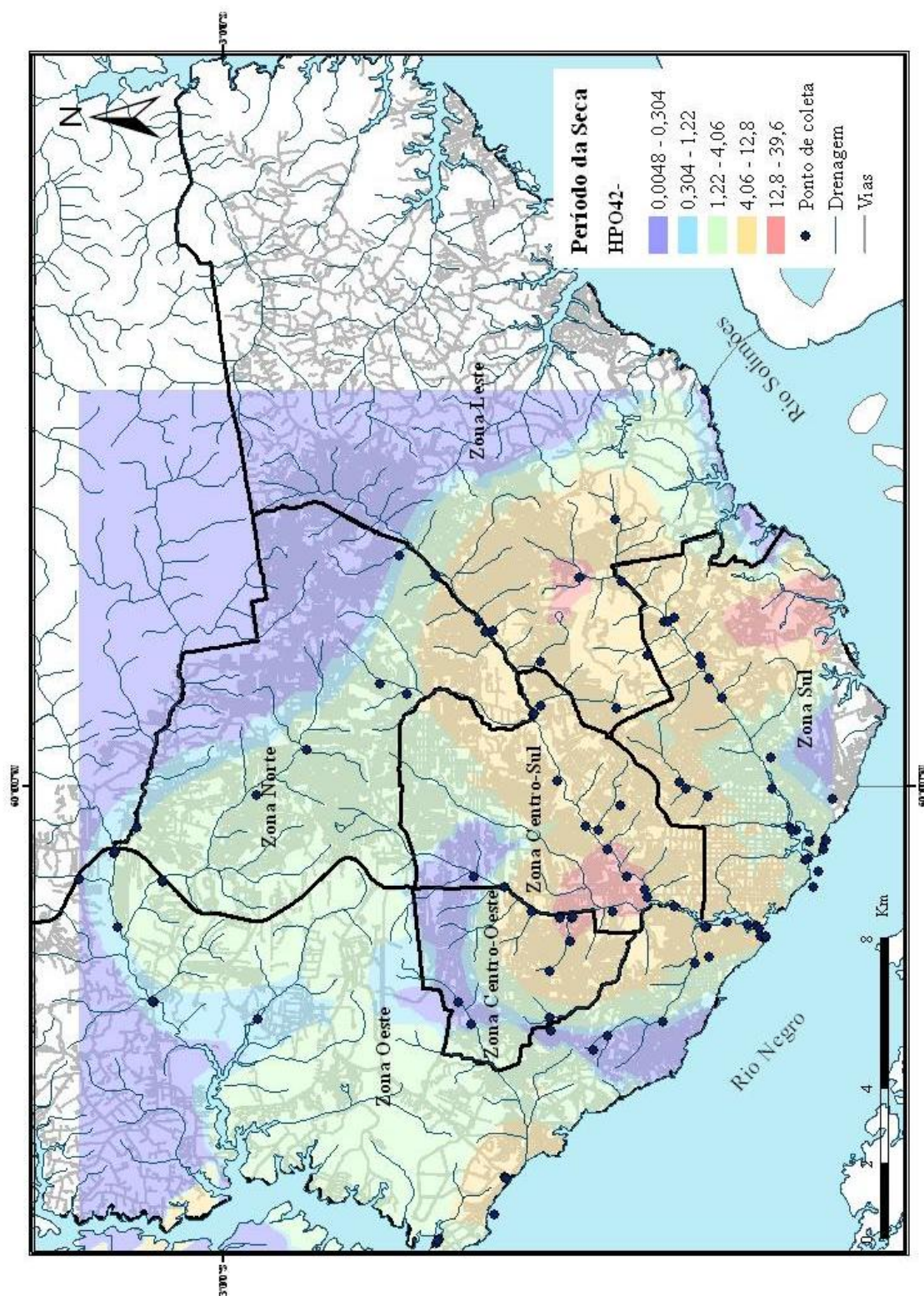


Figura 16. Distribuição dos valores da espécie $\text{HPO}_4^{2-} \mu\text{m L}^{-1}$ no período da seca na cidade de Manaus.

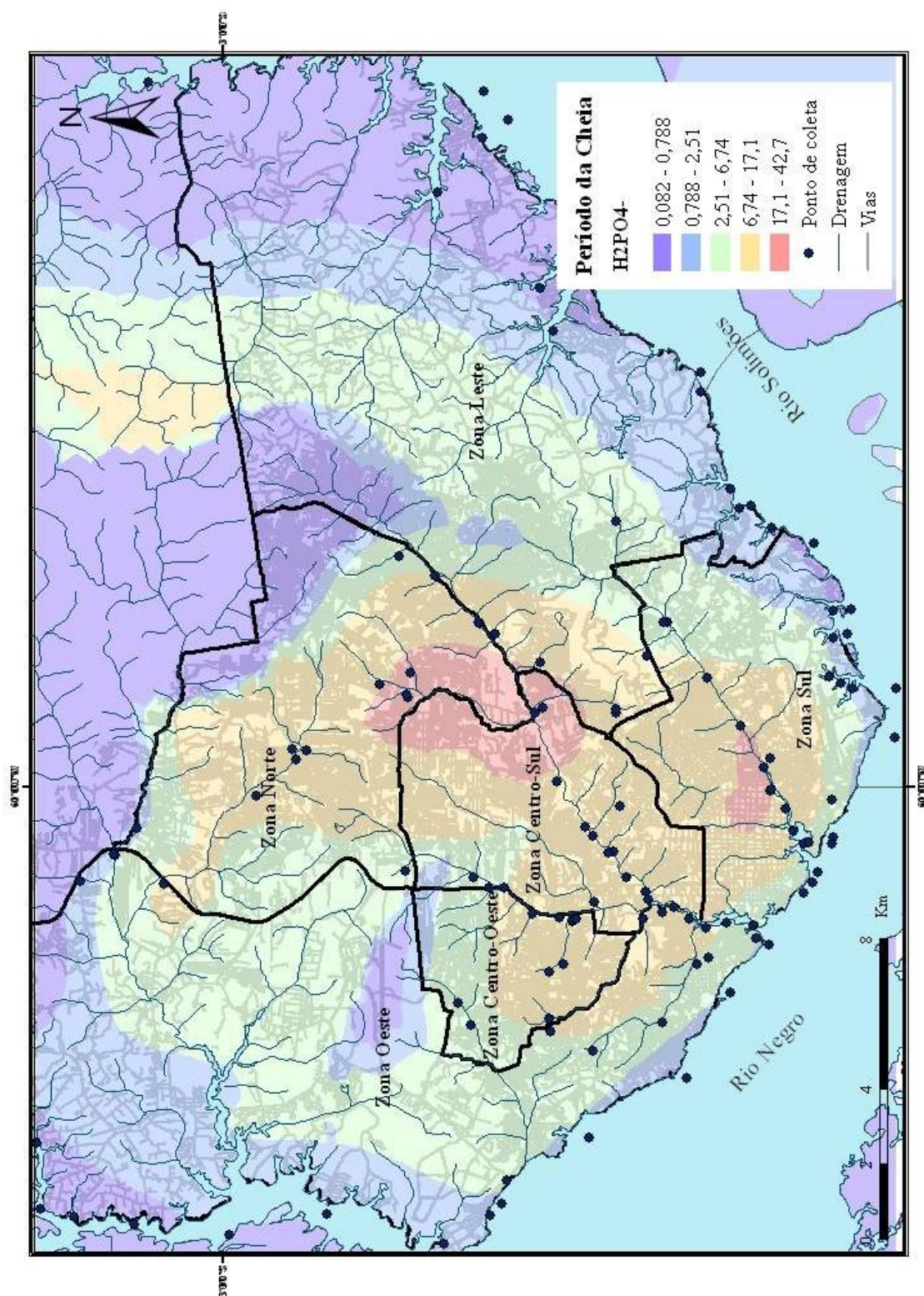


Figura 17. Distribuição dos valores da espécie H_2PO_4^- $\mu\text{m L}^{-1}$ no período da cheia na cidade de Manaus.

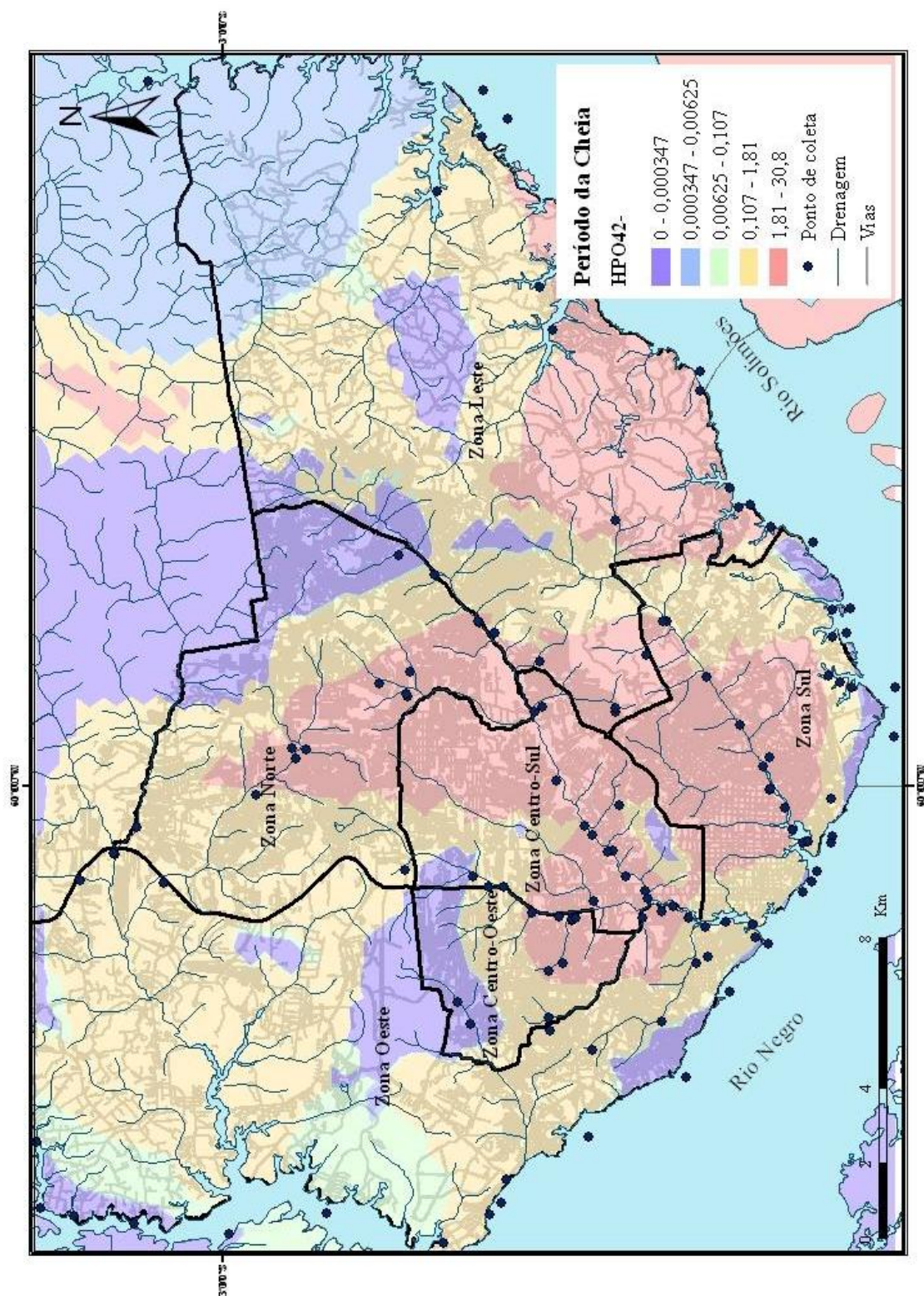


Figura 18. Distribuição dos valores da espécie HPO_4^{2-} $\mu\text{m L}^{-1}$ no período da cheia na cidade de Manaus.

A Figura 19 mostra essa diferença mais detalhadamente, onde o H_2PO_4^- é mais representativo. Observa-se que a espécie H_2PO_4^- comporta-se contrariamente ao valor de pH.

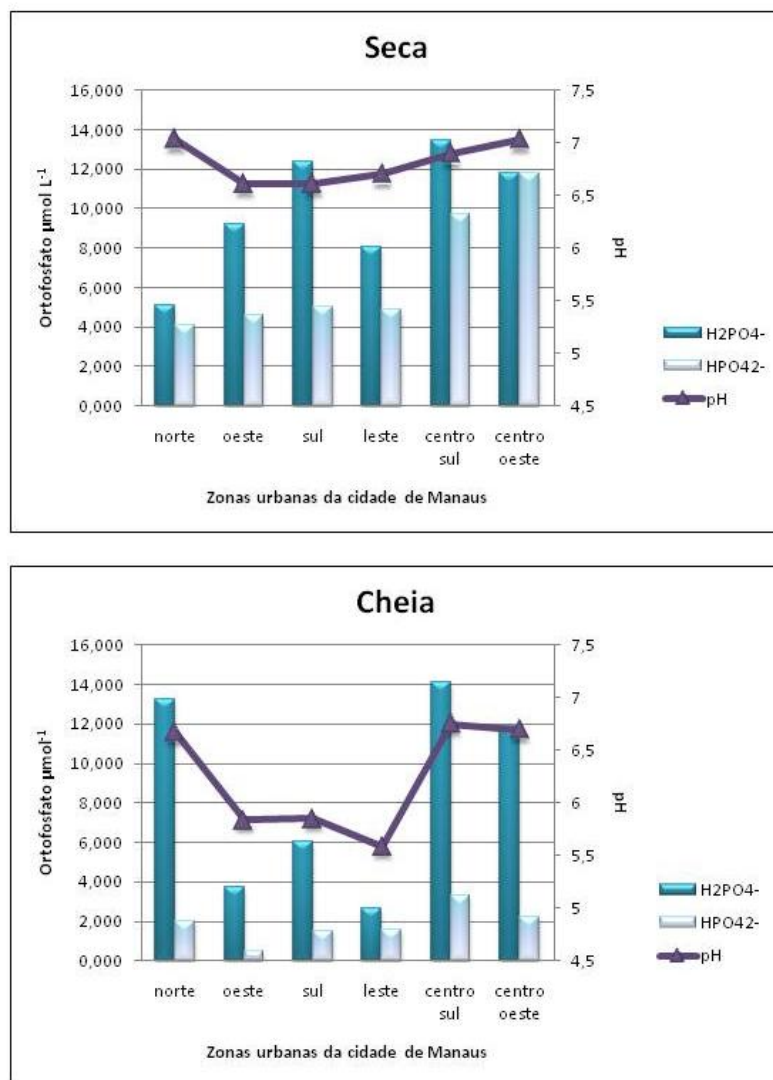


Figura 19. Comportamento das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} com os valores de pH entre as estações de amostragem.

Deste modo, observa-se que no período da seca em valores de pH mais baixos a espécie H_2PO_4^- é praticamente mais alto, nota-se que há um acompanhamento das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} com a variação do pH, o mesmo comportamento se revela na cheia. O comportamento dessas duas espécies é caracterizado pela mesma variação, ou seja, quando uma espécie aumenta de concentração a outra também aumenta. As variações nos semi-variogramas revelam diferenças significativas nas concentrações das duas espécies principais de ortofosfato (SILVA, 2008).

Cabe considerar que essas diferentes formas de fósforo na água, obtidas a partir de metodologias de análises, são apenas estimativas quali e quantitativas das suas possíveis espécies. No entanto, são ferramentas válidas para o estudo e entendimento da dinâmica do fósforo na água, indicando seu potencial poluidor e as possíveis consequências ambientais, tais como a eutrofização das águas superficiais (PELLEGRINI, 2005).

Uma maior compreensão dos atributos específicos que são responsáveis pelo controle da dinâmica de uma fonte de fósforo particular, juntamente com uma ideia da sua importância ambiental, contribuiria com a priorização e direcionamento de ações corretivas. A falta de disposição para a interpretação de informações dentro de um contexto ecológico pode resultar em relações insatisfatórias entre reduções na carga de fósforo e benefício ambiental (EDWARS e WITHERS, 2007).

7 CONCLUSÃO

Os valores de pH apresentaram características diferentes das águas naturais da região da bacia Amazônica, principalmente nos corpos d'água que atravessam a cidade de Manaus até desaguar no rio Negro. Houve um aumento das concentrações de ortofosfato de acordo com o crescimento da cidade. Somente áreas menos desmatadas e povoadas se mantiveram dentro do limite para a concentração de fósforo proposta pela Resolução do CONAMA N° 357/2005. As espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} são as formas de ortofosfato que prevaleceram no sistema hídrico de Manaus, cuja mobilidade é diretamente relacionada com o pH, sendo a atividade antrópica fator determinante na distribuição.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÂNTARA, J. M.; MARQUES, A. O. Clima e Hidrologia da Área Urbana de Manaus. In: XII Jornada de Iniciação Científica. PIBIC/INPA/CNPq. Anais... Manaus, Amazonas. 2003.

APHA – American Public Health Associação. Water Work Association and Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Wastewater, 16 ed. New York, 1985.

ARSAM – Agência reguladora dos serviços públicos concedidos do estado do Amazonas. (www.arsam.am.gov.br). Acesso: 28/05/2010.

BARRONCAS, P.S.R. Estudo da concentração de metais pesados nos igarapés Matrinchã, Acará, Bolívia e Tarumã (Manaus –AM). Dissertação. (Mestrado em Ciências Ambientais) - Centro de Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Amazonas. 95p. 1999.

BENSON, R. L; McKELVIE, I. D.; HART, B. T.; TRUONG, Y. B.; HAMILTON, I. C. Determination of total phosphorus in waters and wastewaters by on line UV/ thermal induced digestion and flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta* 326: 29-39. 1996.

BENTES, A. H. A Zona Franca e o processo migratório para Manaus. Dissertação (Mestrado em Ciências Humanas) - Instituto de Ciências Humanas. Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Amazonas. 1983.

BENTO, A. H. Mapeamento Geotécnico da Área Urbana de Manaus-AM. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Centro de Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 1998.

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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10):2333-339. 1994.

BEZERRA, R.; CUNHA, H.; BARAUNA, E. Avaliação dos Coliformes no Rio Negro na Orla de Manaus – AM. In: XIV Jornada de Iniciação Científica. PIBIC/INPA/CNPq. Anais... Manaus, Amazonas. 2005.

BOERS, P. C. M. Phosphorus retention in sediments. Great Britain: Wat. Sci. Tech, v. 37, Elsevier Science. 1998. p. 31-39.

BRINGEL, S. Estudo do Nível de Poluição nos Igarapés do Quarenta e do Parque Dez de Novembro. Relatório Técnico, Instituto de Tecnologia da Amazônia – UTAM. Manaus, 61p. 1986.

BUTLER, J. N. Ionic equilibrium: Solubility and pH Calculations. Wiley-Inter Science, New York, 559 p. 1998.

CAMPOS, Z. E. S. Parâmetros físico-químicos em igarapés de água clara e preta ao longo da rodovia BR-174 entre Manaus e Presidente Figueiredo – AM. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 1994.

CLAVER, D.; SANTOS, E. S.; KNOPPERS, B. A.; BERNARDES, M. C. Distribuição de fósforo total em águas superficiais fluviais ultrafiltradas. In: III Congresso Brasileiro de Oceanografia, Fortaleza, Ceará. 2008.

CLETO FILHO, S. E. Efeitos da ocupação urbana sobre a macrofauna de invertebrados aquáticos de um igarapé da cidade de Manaus/ Am- Amazônia Central. Dissertação de Mestrado - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, p. 58-63. 2007

COPETTI, A. C.; RHEINHEIMER, D. S.; PELLEGRINI, J. B.; GONÇALVES, C.; MALLMANN, F. J. Concentrações de sedimento e de fósforo num curso de águas afetadas pela pressão antrópica. In: XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 2007.

DORIOZ, J. M.; CASSEL, E. A.; ORAND, A.; EISENMAN, K.G. Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron river watershed. Hydrology Process., 12, 285–309. 1998.

DO VALLE, C. Impacto Ambiental Urbano: Avaliação Física e Química dos Solos da Bacia do Igarapé do Quarenta (Manaus-AM). Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Centro de Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 1998.

EDWARDS, A. C.; WITHERS, P. J. A. Linking phosphorus sources to impacts in different types of water body. Journal compilation. British Society of Soil Science, Soil Use and Management, 23 (Suppl. 1), p. 133–143. 2007.

ELIAS, A.; SILVA, M. Hidroquímica das Águas e Quantificação de Metais nos Sedimentos de Fundo das Bacias Hidrográficas de Área Urbana de Manaus que Deságuam no Rio Negro. In: X Jornada de Iniciação Científica. PIBIC/INPA/CNPq. Anais... Manaus, Amazonas. 2001.

ESTEVEES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 1998.

FILIPPELLI, G. M.; DELANEY, M. L. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, n. 9, pp. 1479-1495. 1996.

FONSECA, O. P.; SELEM, J. L.; GUARIM, V. L. Poluição e autopurificação do rio Negro nas cercanias de Manaus. *Acta Amazônica*, 12 (2):271-278. 1982.

FOSTNER, U.; WITTMANN, G. T. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Verlag, p. 486. 1983.

FRANZINELLI, E. I. Modern Sedimentation in the Lower Negro River, Amazonas State, Brazil. *Geomorphology*. 2002.

GATIBONI, L. C. Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas, Santa Maria-Rio Grande do Sul. Tese (Doutorado em Agronomia) - Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2003.

GRIFFITH, E. J.; REETON, A.; SPENCER, J. M.; MITCHEL, D. T. Environmental Phosphorus Handbook, Wiley, New York. 1973.

GUEDES, N. C.; SILVA, M. S. Caracterização físico-química das águas e sedimentos do igarapé do Mindú, Manaus, Am. In: VII Jornada de Iniciação Científica. PIBIC/INPA/CNPq. Anais... Manaus, Amazonas. 1998.

GUIRAUD, D. M. C. Estudo da dinâmica dos macronutrientes (NPK) na bacia hidrográfica do Rio Iraí, afluente do Rio Paraná. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada ao Meio Ambiente) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 76 p. 1995.

HANRAHAN, G.; SALMASSI, T. M.; KHACHIKIAN, C. S.; FOSTER, K. L. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. *Talanta* 66, 435–444 p. 2005.

HILTON, J.; BUCKLAND, P.; IRONS, G. P. An assessment of a simple method for estimating the relative contributions of point and diffuse source phosphorus to in-river phosphorus loads. *Hidrobiologia*, 472: 77-83. 2002.

HOOP, M. A.; STADEN, J. V. Determination of phosphate in natural waters by capillary electrophoresis- Influence of solution composition on migration time and response. *Journal of Chromatography*, 770, 321-328 p. 1997.

HORBE, A. M. C.; GOMES, I. L. E.; MIRANDA, S. F.; SILVA, M. S. R. Contribuição à hidroquímica de drenagem no Município de Manaus/Am. *Acta Amazônica*, 35(2): 119-124. 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2009. (www.ibge.gov.br). Acesso 28/05/2010.

KARAGEORGIOU, K.; PASCHALIS, M.; ANASTASSAKIS, G. N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 447–452. 2007.

LEE, J. D. Química inorgânica: não tão concisa. 4 ed. Editora Edgard Blucher. 1999.

LOPES, M. J. do N.; SILVA, M. do S. R. da ; SAMPAIO, R. T. de M.; BELMONT, E. L. L.; NETO, C. R. dos S. Avaliação preliminar da qualidade da água de Bacias Hidrográficas de Manaus utilizando o Método BMWP Adaptado. *SaBios: Rev. Saúde e Biologia*, v. 3, n. 2, p.1-9, jul-dez. 2008.

MAINSTONE, C. P.; PARR, W. Phosphorus in rivers - ecology and management. *The Science of the Total Environment* 282-283, p. 25-47. 2002.

MARMOS, J. L. Diagnóstico hidrogeoquímico do distrito agropecuário da Suframa, municípios de Manaus e Rio Preto da Eva (AM). Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 2007.

MAY, L.; HOUSE, W. A.; BOWES, M.; McEVOY, J. Seasonal export of phosphorus from a lowland catchment: upper River Cherwell in Oxfordshire, England, *Sci. Total Environ.*, 269, 117–130, 2001.

McDOWELL, M. M. Detection of hypophosphite phosphite and orthophosphate in natural geothermal water by ion chromatography. *Journal of Chromatography*, 105-111, 1039 pp. 2004.

McDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; CONDRN, L. M. Processes controlling soil phosphorus release to runoff and implications for agricultural management. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 59, p. 269-284. 2001.

MELO, E. G.; SILVA, M. S.; MIRANDA, S. A. Influência antrópica sobre águas de igarapés na Cidade de Manaus- Am. *Caminhos da Geografia*, 5 (16) 40-47. 2005.

MERA, P. A.; APRILE, F. M.; DARWICH, A. J.; LOPES, U. B.; RAPOSO, J. C. Avaliação da qualidade das águas do Rio Negro nas imediações do porto de Manaus (AM) como

subsídio para um plano de controle ambiental. In: Simpósio de Recursos Hídricos da Amazônia, Anais... 1-8 p. Manaus, Amazonas. 2003.

MITAS, L.; MITASOVA, H. General Variational Approach to the Interpolation Problem. Computers and Mathematics with Applications, v. 16, n. 12 , 983-992 p. 1988.

MOLINIER, M.; GUYOT, L. J.; OLIVEIRA, E.; GUIMARAES, V.; CHAVES, A. Hidrologia da Bacia do Rio Amazonas. ORSTOM: Fonds Documentaire, n. 41, 720 pp. 1995.

MOSS, B.; JHONES, P.; PHILLIPS, G. The monitoring of ecological quality and the classification of standing water in temperate regions: A review and proposal based on a worked scheme for British waters. Biological Review 71: 301–339. 1996.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta, 27:31-36 p. 1962.

NOGUEIRA, A. C. F.; FÁBIO, S.; KAREN, P. A expansão urbana e demográfica da Cidade de Manaus e seus impactos ambientais . In: XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Anais... Florianópolis, Brasil. 5427-5434 p. 2007.

OLIVEIRA, L. G. S. Hidrogeoquímica das bacias do Uatumã, Urubu e rios menores – Amazonas. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 2004.

OLTMAN, R. E. Reconnaissance investigations of the discharge and water quality of the Amazon. Atas. Simp. Biota Amazonica, Rio de Janeiro. (Limnol.): 163-185.1967.

OPHARDT, C. E. Virtual Chembook - Phosphorus Cycle. Disponível em <<http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook>>. Acesso em: 20/09/2008.

OSÓRIO, V. K. L.; OLIVEIRA, W. Polifosfatos em detergentes em pó comerciais. Química Nova: São Paulo, v. 24, n. 5, p. 700-708. 2001.

OTHMAN, I.; AL-MASRI, M. S. Impact of phosphate industry on the environment: A case study. Applied Radiation and Isotopes. 65: 131-141. 2007.

PAIVA, F. Estudos pré-liminares sobre a hidroquímica Amazônica. 1929.

PARANHOS, R. Alguns métodos para análise de água. Rio de Janeiro: UFRJ. 1996.

PELLEGRINI, J. B. Fósforo na água e no sedimento na microbacia hidrográfica do arroio Lino, Agudo, Rs. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2005.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Soil phosphorus and environmental quality. In: *Soils and Environmental Quality*. Boca Raton: Flórida, p.155-207. 2000.

PINTO, A. As Grandes Enchetes na Década de 70 - Fator contribuinte à Migração para Manaus. Monografia (Departamento de Geografia) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 2002.

PINTO, A. Geoquímica dos Sedimentos do Rio Negro na Orla de Manaus/Am. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 2004.

ROELS, J.; VERSTRAETE, W. Biological formation of volatile phosphorus compounds, Bioresource. Technology. 79, 243–250. 2001.

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

SANTOS, M. L.; MUNIZ, K.; FEITOSA, F. A.; NETO, B. B. Estudo das diferentes formas de fósforo nas águas da plataforma continental do Amazonas. *Química Nova*, v. 30, n. 3, 569-573 p. 2007.

SANTOS, A.; RIBEIRO, O. M. N. G. Nitrogênio na Água de Campina do Solo do Ecossistema Campina Amazônica. *Acta Amazônica*. 51(2):173-182. 2001.

SANTOS, U. M.; BRINGEL, S. R. B.; RIBEIRO, M. de N. G.; SILVA, M. de N. P. da. Rios da Bacia Amazônica II. Os afluentes do Rio Branco. *Acta Amazônica*, 15(1-2): 145-156. 1985.

SANTOS, U. M.; RIBEIRO, M. N. A hidroquímica do Rio Solimões - Amazonas. *Acta Amazônica*, 18, (3-4):145-172. 1988.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). Manaus, Amazonas. 2008.

SHARPLEY, A. N.; SMITH, S.J.; JONES, O. R. The transport of bioavailable phosphorus in agricultural runoff. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 21, p. 30-35. 1992.

SILVA, M. S. Comportamento das espécies de ortofosfato inorgânico nos igarapés da cidade de Manaus. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 92p. 2008.

SIOLI, H. Valores de pH de águas da Amazônia. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*. Belém/PA. 1: 1-18. 1956.

SIOLI, H. The Amazon and its main affluents: hydrograph, morphology of the river courses, and river types. Junk Publ., Dordrecht, 165p. 1984.

SOUZA, R. A. S.; ARAÚJO, S. R.; JESUS, V. A. M.; MARQUES, J. J.; CURI, N.; GUERREIRO, M. C. Frações de fosfato em reservatórios de águas em Lavras-MG. Ciências Agrotécnica - MG, v. 31, p. 357-365. 2005.

SUFRAMA- Superintendência a Zona Franca de Manaus. (<http://www.suframa.gov.br>). Acesso: 20/06/2009.

STRICKLAND, J. D.; PEARSONS, T. R. A practical Handbook of Seawater Analysis. Bull fish. Res. Bd. Canada , 167, 311 pp. 1968.

STUMM, W.; MORGAN, J.; Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, A Wiley - Interscience Publication. New York, pág 365-366, 1996.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry Wiley. Chichester. 1981.

TIBAU, A. O. Matéria orgânica e fertilidade do solo. 3 ed. Editora Nobel: São Paulo. 1983.

TOLEDO, L. G.; NICOLELLA, G. Índice de qualidade de água em microbacia sob uso agrícola e urbano. Scientia Agrícola, v. 59, n. 1, p. 181-182. 2002.

THOMSON-BULLDIS, A.; KARL, D. Application of a novel method for phosphorus determinations in the oligotrophic North Pacific Ocean. Limnology and Oceanography, 43, 1565-1577. 1998.

TOY, A. D.; WALSH, E. N. Phosphorus Chemistry in Everyday Living. Washington, DC.: American Chemical Society. 1987.

TUNDISI, J. Água no século XXI: Enfrentando a escassez. Editora Rima: São Paulo. 248p. 2003.

WORSFOLD, P. J.; GIMBERT, L. J.; MANKASINGH, U.; OMAKA, O. N.; HANRAHAN, G.; GARDOLINSKI, P. C. F. C.; HAYGARTH, P. M.; TURNER, B. L.; KEITH-ROACH, M. J.; McKELVIE, I. D. Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils. Talanta 66, 273–293. 2005.

YOSHIMURA, T.; NISHIOKA, J.; SAITO, H.; TAKEDA, S.; TSUDA, A.; WELLS, M.L. Marine Chemistry. Elsevier. 103: 112-121. 2007.

ZENEBON, O.; MAIO, F. D.; SAKUMA, A. M.; ROSA, E. Determinação de mercúrio em águas sanitárias comercializadas na região sudeste do Brasil. Revista de Saúde Pública , 28 (2), 127-130. 1994.