





# Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Ambiental

Modalidade: Dissertação

# EVOLUÇÃO TEMPORAL DA COMPOSIÇÃO IÔNICA E DO CARBONO ORGÂNICO DURANTE A DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA DE FOLHAS, GALHOS E SERAPILHEIRA

Autor: Cristiane Marques Monteiro Pimenta

Orientador: Norberto Mangiavacchi

Co-orientador: Cássio Botelho Pereira Soares

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente

Março de 2007

# EVOLUÇÃO TEMPORAL DA COMPOSIÇÃO IÔNICA E DO CARBONO ORGÂNICO DURANTE A DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA DE FOLHAS, GALHOS E SERAPILHEIRA

# Cristiane Marques Monteiro Pimenta

Trabalho Final submetido ao Programa de Pósgraduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Prof. Norberto Mangiavacchi, D.Sc Presidente PEAMB/UERJ
Cássio Botelho Pereira Soares, D.Sc. FURNAS
Prof <sup>a</sup> . Thereza Christina de Almeida Rosso, D.Sc. PEAMB/UERJ
Prof. Irineu Bianchini Jr., Ph.D.

Universidade do Estado do Rio de Janeiro Março de 2007

**UFSCar** 

# PIMENTA, CRISTIANE MARQUES MONTEIRO

Evolução Temporal da Composição Iônica e do Carbono Orgânico durante a Decomposição Anaeróbia de Folhas, Galhos e Serapilheira.

xvi, 111 p. 29,7 cm (FEN/UERJ, Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - Área de Concentração: Controle da Poluição Urbana e Industrial, 2007.)

Dissertação - Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

- 1. Decomposição anaeróbia
- 2. Lixiviação
- 3. Mineralização
- 4. Folhas
- 5. Galhos
- 6. Serapilheira
- 7. Reservatórios
  - I. FEN/UERJ II. Título (série)

"O cientista deve preocupar-se em criar, despertar e estimular o interesse pela concepção de novos paradigmas e não limitar-se somente à transmissão de conhecimentos já estabelecidos" (Francisco Esteves)

"É dentro de você que o Ano Novo cochila e espera desde sempre" (Carlos Drummond de Andrade)

"O infinito mora em mim, o eterno me contém" (Autor desconhecido)

Resumo do Trabalho Final apresentado ao PEAMB/UERJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

# Evolução Temporal da Composição Iônica e do Carbono Orgânico durante a Decomposição Anaeróbia de Folhas, Galhos e Serapilheira

#### Cristiane Marques Monteiro Pimenta

Março de 2007

Orientador: Norberto Mangiavacchi

Co-orientador: Cássio Botelho Pereira Soares

Área de Concentração: Controle da Poluição Urbana e Industrial

Este trabalho abordou a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira. Estes recursos vegetais (3 g PS L<sup>-1</sup>) foram imersos em água deionizada inoculada com solo e filtrada com filtro de 71 um. Em intervalos de tempo pré-determinados (To, 6 hs, 1°, 3°, 5°, 7°, 10°, 15°, 20° e 30° dia) foram retiradas amostras para serem analisadas no cromatógrafo de íons e no analisador de carbono dissolvido. As frações lábeis/solúveis e refratárias de carbono foram determinadas, bem como a concentração dos íons (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, fluoreto, acetato, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, oxalato e fosfato). Observou-se que os teores de carbono orgânico particulado (COP) decresceram, principalmente, no início do experimento, produzindo um aumento nos teores de COD. De acordo com o modelo, todo o COP lábil/solúvel foi convertido em COD (8,47% - folhas; 2,81% - galhos e 0,72% - serapilheira), indicando que os detritos se solubilizaram num processo rápido ( $k_2 = 1.5 \text{ dia}^{-1} - \text{folhas}$ ;  $0.56 \pm 0.22 \text{ dia}^{-1} - \text{galhos e } 1.27 \pm 0.54 \text{ dia}^{-1}$ serapilheira). Os coeficientes de mineralização ( $k_3 = 0.048 \pm 0.013 \, \text{dia}^{-1}$  - folhas e  $0.032 \pm 0.013 \, \text{dia}^{-1}$  galhos) caracterizaram processos lentos de mineralização do COD. A serapilheira não apresentou fração orgânica mineralizável ( $k_3$ =0). As amostras de serapilheira (99,28%) apresentaram uma maior quantidade de carbono refratário, seguida dos galhos (97,19%) e das folhas (91,53%) e valores muito baixos de mineralização. Os valores de condutividade elétrica aumentaram durante todo o ensaio e os valores de pH oscilaram entre 5,38 e 6,86. Os íons (lítio, sódio, magnésio, cálcio, amônio, nitrato, nitrito, fluoreto, cloreto, brometo, sulfato e fosfato) apresentaram concentrações inferiores a 5 mg L<sup>-1</sup>, enquanto os íons fosfato e oxalato assumiram valores máximos intermediários (< 8,5 mg L<sup>-1</sup>). No entanto, os íons acetato e potássio alcançaram concentrações superiores 28 mg L<sup>-1</sup>. Os íons apresentaram comportamentos distintos entre si e conforme o caráter mais lábil ou refratário do substrato analisado, o que sugere que folhas, galhos, e serapilheira devam ser considerados como substratos heterogêneos do ponto de vista estrutural, o que acarreta numa liberação diferenciada de compostos orgânicos e inorgânicos, de acordo com o teor existente em suas estruturas.

Palavras-Chave: Decomposição anaeróbia, Lixiviação, Mineralização, Folhas, Galhos, Serapilheira, Reservatórios

Abstract of Final Work presented to PEAMB/UERJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Environmental Engineering.

Temporal evolution of the Ionic Composition and Organic Carbon during the Anaerobic Decomposition of Leaves, Branches and Litter

#### Cristiane Marques Monteiro Pimenta

#### March 2007

Advisors: Norberto Mangiavacchi

Cássio Botelho Pereira Soares

Area: Urban and Industrial Pollution Control

This work focused on the anaerobic decomposition of leaves, branches and litter. These resources (3 g PS L<sup>-1</sup>) were immersed in deionized water inoculated with soil and filtered with 71 μm filters. In predefined time intervals ( $T_0$ , 6 hs,  $1^{st}$ ,  $3^{rd}$ ,  $5^{th}$ ,  $7^{th}$ ,  $10^{th}$ ,  $15^{th}$ ,  $20^{th}$  e  $30^{th}$  days), the samples were removed to be analyzed by ion chromatography and by a dissolved organic carbon analyzer. The labile/soluble and refractory fractions of carbon were determined, as well as the ionic concentration (lithium, sodium, ammonium, potassium, magnesium, calcium, fluoride, acetate, chloride, nitrite, bromide, nitrate, sulphate, oxalate and phosphate). The POC amount decreased, particularly at the beginning of the experiment, generating an increase in the DOC values. According to a kinetic model, all labile/soluble particulate organic carbon was converted into DOC (labile fractions = 8.47% leaves; 2.81% - branches and 0.72% - litter), indicating that the detritus was dissolved through a fast process ( $k_2 = 1.5 \text{ day}^{-1}$  - leaves;  $0.56 \pm 0.22 \text{ day}^{-1}$  - branches and  $1.27 \pm 0.54 \text{ day}^{-1}$  - litter). The mineralization coefficients ( $k_3 = 0.048 \pm 0.013$  day <sup>-1</sup> - leaves e 0.032  $\pm 0.013$  day <sup>-1</sup> - branches) described slower processes of DOC mineralization. Litter did not present presented any organic fraction labile to be mineralized ( $k_3 = 0$ ). Litter samples (99.28%) presented a greater concentration of refractory carbon, followed by branches (97.19%) and leaves (91.53%), as well as very low values of mineralization. Electric conductivity values increased during the experiment and the pH values oscillated between 5.38 and 6.86. Ions (lithium, sodium, magnesium, calcium, ammonium, nitrate, nitrite, fluoride, chloride, bromide, sulphate and phosphate) presented concentrations smaller than 5 mg L<sup>-1</sup>, while phosphate and oxalate assumed intermediate values (< 8.5 mg L<sup>-1</sup>), and acetate and potassium exhibited the greatest concentrations (28 mg L<sup>-1</sup>). The ions presented distinct behaviors among them, in accordance with the labile or refractory character of the analyzed substrate, suggesting that leaves, branches and litter must be regarded as heterogeneous substrata from a structural point of view, resulting in distinct rates of release of organic and inorganic compounds, paralleling the concentrations found in their structures.

Key words: Anaerobic Decomposition, Leaching, Mineralization, Leaves, Branches, Litter, Reservoir

# **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu amado esposo Márcio, a minha mãe-guerreira Sandra, ao meu pai Fernando e aos meus amados avós.

#### **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus, por ter restabelecido a minha saúde, e por estar sempre presente em minha vida, desde o momento em que eu a entreguei em suas mãos...

Ao meu querido e amado esposo Márcio, grande homem que está sempre ao meu lado, mesmo quando não está por perto, quando milhas e milhas de mares bravios nos separam... Agradeço pelo companheirismo, a compreensão, a preocupação e, principalmente, o grande amor que compartilhamos.

Às pessoas mais importantes da minha vida, que sempre estão ao meu lado, quando eu realmente preciso, e que tem um amor incondicional por mim: minha mãezinha Sandra, meu pai Fernando e Naomi.

Aos meus avós que, de onde estiverem, estão zelando por mim...

Ao meu orientador Prof. Dr. Norberto Mangiavacchi, que acolheu essa oceanógrafa desgarrada para o seu clã, proporcionando uma mudança radical, em todos os sentidos. Afinal, poucas espécies têm uma plasticidade ecológica tão grande, que as tornam capazes de sobreviver à passagem da água salgada para água doce. Este foi um grande desafio!!!

Ao meu co-orientador Dr. Cássio Botelho Pereira Soares, o T. Cássio, que confiou em mim, proporcionando uma experiência única de montar um laboratório de pesquisa do zero, tendo que comprar desde mobiliário até os equipamentos mais sofisticados, como o tão famoso e mais visitado cromatógrafo de íons. Agradeço por fazer parte da história do Grupo de Ensaios e Simulações Ambientais em Reservatórios (GESAR), tão bem orquestrado por esta pessoa que muitos temem, mas que, na verdade, tem um coração enorme...

Ao M.Sc. Paulo Roberto Hall Brum de Barros (mais conhecido como Paulinho) por toda a confiança, pela revisão do abstract e por todos os momentos de gargalhada proporcionados!

Ao Rodrigo De Filippo, por toda a gentileza em ceder seus artigos.

À Furnas Centrais Elétricas por tornar possível o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Marcela Bianchessi da Cunha-Santino pela revisão desta dissertação, pela ajuda na confecção dos modelos, por todas as horas de Skype, sem a colaboração da internet, que insistia em cair sempre que a discussão estava na melhor parte... Agradeço ainda mais pela suavidade e leveza conduzida ao longo deste trabalho, além, é claro, da hospitalidade e ajuda fundamental.

Ao Prof. Dr. Irineu Bianchini Jr. por compor parte desta banca e por confeccionar os modelos, além da hospitalidade característica, levando a dupla (eu e André) para conhecer a verdadeira pizza paulista...

À Prof. Dra. Thereza Cristina de Almeida Rosso por compor parte desta banca e pelas divertidíssimas aulas de Recursos Hídricos no PEAMB, com seus slides que nos mostravam peculiaridades de outros países...

À Prof. Dra. Denise Rivera Tenenbaum, por tudo o que me ensinou ao longo dos anos em que estive ao seu lado. Agradeço pela amizade e pelo mundo que me apresentou sob uma "visão microscópica". Tenho saudades das minhas "algas-bichinhos", do *Ceratium gravidum*, do *Protoperidinium* sp. ... E, principalmente, de todas as meninas, e grandes mulheres, que fazem ou fizeram parte de sua equipe. Em especial, as minhas amigas Gi, Kátia, Camilão, Simone, Vivis, Maricota, Cristina Arretada, Mel, Fê, Belzinha, Pri, Rê, Eli, Gi Abílio, Carol e Ana Cris. E o único homem, que se aventurou, ou melhor, ousou entrar neste verdadeiro Clube da Luluzinha, Gustavo, meu amigo e companheiro de Faculdade e Especialização.

Ao Prof. Cláudio Bohrer, pela bibliografia fornecida e aos Prof. Gustaf Akerman, José Pontes e Luiz Mariano por todos os momentos compartilhados no Gesar.

À minha querida amiga-irmã e fiel escudeira, Janaina Eduardo, que me acompanhou em mais uma incursão pelo mundo da ciência, fazendo meus momentos de PEAMB muito mais alegres.

Ao meu amigo André Fonseca, companheiro de trabalho e de idealizações práticas e metodológicas. Cumprimos a brava tarefa de tornar o LEC real juntos! Seus casos me fazem dar boas gargalhadas (como o peruano que tocava flauta de bambu em Bangu)... Obrigada por tudo e, principalmente, pela sua amizade. Agora eu é que vou cantar aquela tão famosa musiquinha!!!

Ao Jorge, que é uma pessoa especialista em solucionar problemas e fazer os outros rirem, sem ele o LEC não seria igual... Desde o início, eu, André e ele formamos um trio tipo braço direito, braço esquerdo e perna direita... Um verdadeiro Saci-Pererê, aprontando no mundo da ciência... Gostaria de dizer que é uma felicidade compartilhar todos os momentos com vocês!

À minha querida e estimada Sonia Nina, minha madrinha de casamento do coração, sempre pronta a ajudar e tirar as minhas tão insanáveis dúvidas, reforçando sempre a idéia de como é bom ter amigos!

À Maxini, pela companhia, amizade e toda a colaboração na finalização deste trabalho.

A todos os participantes da nave Gesar, principalmente, aos meus queridos companheiros: Felipe, Abrão, Leon, Renan, Wilson, Max, Virgínia e seu bebê, Wagner Charmoso, Christian, Gustavo e Kémelli, a pessoa mais meiga e doce que já conheci. Adoro todos vocês!!!

A todos os meus amigos da Oceanografia e Engenharia, em especial, Renatíssima, Betinha (que também me ajudou no abstract), Cami e Vinícius.

Aos meus amigos queridos da Especialização, que embora estando longe, não saem da minha lembrança: Felipe Braga, Gustavo, Marclei, Renata, Charlitos, Alexandre e Lucimar.

Aos meus queridos amigos do PEAMB, que tornaram este Mestrado muito especial, por serem pessoas fantásticas e que eu jamais vou me esquecer: Luiz Cláudio, Bianca, Clarinha, Guilherme, Lucas, Christiane Rosas, Wanderson, Ênio, Giselle, Aline, João, Angélica, André,

Beatriz, Marcelão, Marcelo, Maria Luíza, Rosângela, Jonatas, Moacir, Harley,... E minha saudosa amiga Simone (*in memoriam*).

À minha sogra Dona Luci e ao tão saudoso Seu Acáccio por terem feito o meu amor pra mim.

À minha amiga-irmã Luciana Patrocínio que eu, simplesmente, adoro.

À minha querida irmã Jujú (a Jubacana), apesar de termos nascido de barrigas diferentes, somos ligadas pelo mesmo cordão umbilical. Nunca vou me esquecer do primeiro dia de aula no Colégio Virgem de Fátima e de todos os momentos incríveis que marcam nossa hístoria.

Aos meus amados amigos-irmãos, aqueles dos momentos de alegria e de tristeza, pessoas que eu posso contar sempre: Tatá, Fabi, Paulinha, Lívia, Jú (Léo Orelha), Carol, Chris, Sylvinha, Léo Orelha, André, Léo (Tatá), Davi, Sidão e Paul.

À minha querida amiga-irmã Aninha, mãe da coisinha mais linda e fofa do mundo, que entrou em nossas vidas só para trazer alegria: meu amado afilhado Carlos Alberto (Kaká), ao Christiano, o compadre mais engraçado e implicante do mundo, e as avózinhas emprestadas Teta e Odete (*in memoriam*).

# **SUMÁRIO**

RESUMO	V
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 RELEVÂNCIA DO TRABALHO	4
1.2 OBJETIVOS	5
1.3 HIPÓTESE INICIAL	5
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO	6
2.1 DECOMPOSIÇÃO DA BIOMASSA VEGETAL	6
2.2 EUTROFIZAÇÃO PROVOCADA PELA BIOMASSA VEGETAL	8
2.3 QUALIDADE DE ÁGUA	10
2.4 PRINCÍPIOS DA CROMATOGRAFIA	14
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 PROCEDIMENTOS DE CAMPO	18
3.2 PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO	20
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 EXPERIMENTO DE LIXIVIAÇÃO E MODELO CINÉTICO DA MINERALIZAÇÃO DE FOLHAS, GALHOS E SERAPILHEIRA	34
4.2 EXPERIMENTO E MODELO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA	43
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens de satélite do Reservatório APM Manso (Furnas Centrais Elétricas): (A) representação do reservatório artificial e (B) representação da biomassa afogada.	2
Figura 2 – Seqüência de eluição.	15
Figura 3 – Cromatograma de uma amostra contendo água, folha e solo.	15
Figura 4 – Mapa hipsométrico da área compreendida entre os Três Picos (esquerda) e o Pico do Caledônia (direita).	16
Figura 5 – Visão tridimensional do relevo da área entre o Pico da Caledônia em primeiro plano e os Três Picos ao fundo.	17
Figura 6 – Aspectos da floresta secundária em estágio médio-avançado em (A) e (B); aspecto da estrutura florestal (C) e (D).	19
Figura 7 – Coleta de recursos vegetais para realização dos experimentos de lixiviação e de decomposição anaeróbia: (A) amostragem de folhas e galhos, (B) acondicionamento das amostras de galhos e folhas em sacos plásticos, (C) amostragem de serapilheira e (D) amostragem de solo.	20
Figura 8 – Amostras de folhas, galhos e serapilheira secando em estufa de circulação forçada a 45°C.	21
Figura 9 – Procedimentos experimentais do ensaio de lixiviação de folhas, galhos e serapilheira: (A) amostras dos recursos vegetais, (B) esterilização da água deionizada utilizada no experimento, (C) incubação do material vegetal a 4°C por 24 h, (D) preparação do processo de filtração do material vegetal, (E) secagem do material filtrado e (F) determinação da massa remanescente após a lixiviação.	22
Figura 10 – Modelo proposto para a decomposição dos recursos orgânicos (modificado de BIANCHINI Jr., 1999). Onde: $COP_{LS} = carbono orgânico$ particulado lábil e/ou solúvel; $COP_R = carbono orgânico particulado refratário; COD = carbono orgânico dissolvido; k_T = coeficiente global de decaimento de COP_{LS} (= k_1 + k_2; k_1 = coeficiente mineralização das frações lábeis e k_2 = coeficiente de lixiviação; k_3 = coeficiente de mineralização do COD; k_4 = coeficiente de mineralização do COP_R; IN_{1-3} = carbono mineralizado, segundo os coeficientes de mineralização (k_T, k_3 e k_4).$	24
Figura 11 – Câmara de incubação e seu esquema final.	25
Figura 12 – Sistema de incubação com água.	26
Figura 13 – Retirada de alíquotas do experimento para análise.	27
Figura 14 – Planejamento do sistema de água.	27
Figura 15 – Execução do sistema de água.	29

Figura 16 – Medição de pH e condutividade.	29
Figura 17 – Analisador de carbono específico (Uv-Persulfate Toc - Phoenix 8000 - Tekmar Dohrmann).	30
Figura 18 – Diagrama esquemático do experimento de decomposição anaeróbia.	31
Figura 19 – Massa (%) do material hidrossolúvel após o processo de lixiviação.	35
Figura 20 – Porcentagem de COD e compostos inorgânicos durante a lixiviação ( $MOP_{LS}$ ) de folhas, galhos e serapilheira.	37
Figura 21 – Variação temporal das concentrações de COD durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira. As linhas referem-se aos ajustes cinéticos.	39
Figura 22 – Variação de cor apresentada no experimento, da esquerda para direita, observa-se o controle (réplica que continha água deionizada e inóculo de solo), F1 (réplica que continha folhas, água deionizada e inóculo de solo), G1 (réplica que continha galhos, água deionizada e inóculo de solo) e S1 (réplica que continha serapilheira, água deionizada e inóculo de solo).	40
Figura 23 – Variação temporal do pH em folhas, galhos e serapilheira.	45
Figura 24 – Variação temporal da condutividade elétrica em folhas, galhos e serapilheira.	47
Figura 25 – Variação temporal das concentrações de lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	49
Figura 26 – Variação temporal das concentrações de fluoreto, cloreto, brometo, sulfato e fosfato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	51
Figura 27 – Variação temporal das concentrações de acetato e oxalato durante a decomposição anaeróbia de folhas (A), galhos (B) e serapilheira (C).	52
Figura 28 – Variação temporal das concentrações de amônio, nitrato e nitrito durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	53
Figura 29 - Variação temporal das concentrações de acetato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	57
Figura 30 - Variação temporal das concentrações de oxalato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	59
Figura 31 - Variação temporal das concentrações de acetato e oxalato no COD durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	62
Figura 32 - Variação temporal das concentrações de sulfato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	65

Figura 33 - Variação temporal das concentrações de sulfato e acetato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	57
Figura 34 – Variação temporal das concentrações de amônio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	<b>7</b> C
Figura 35 — Variação temporal das concentrações de nitrato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	72
Figura 36 – Variação temporal das concentrações de nitrito durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	74
Figura 37 - Variação temporal das concentrações de fosfato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	77
Figura 38 - Variação temporal das concentrações de potássio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	31
Figura 39 - Variação temporal das concentrações de magnésio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	33
Figura 40 - Variação temporal das concentrações de cálcio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	36
Figura 41 - Variação temporal das concentrações de sódio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	88
Figura 42 - Variação temporal das concentrações de lítio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	91
Figura 43 - Variação temporal das concentrações de fluoreto durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	93
Figura 44 - Variação temporal das concentrações de cloreto durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	95
Figura 45 - Variação temporal das concentrações de brometo durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.	97

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de compostos orgânicos e inorgânicos (%) durante a lixiviação de folhas de diversas espécies de plantas terrestres .	36
Tabela 2 – Média dos pesos (g) iniciais e finais de folhas, galhos e serapilheira e suas respectivas porcentagens de carbono.	38
Tabela 3 – Parâmetros do modelo cinético da decomposição dos recursos orgânicos.	42
Tabela 4 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de acetato.	58
Tabela 5 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de oxalato.	60
Tabela 6 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de sulfato.	64
Tabela 7 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de amônio.	71
Tabela 8 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de fosfato.	78
Tabela 9 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de potássio.	80
Tabela 10 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de magnésio.	84
Tabela 11 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de cálcio.	85
Tabela 12 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de sódio.	89
Tabela 13 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de lítio.	90
Tabela 14 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de fluoreto.	92
Tabela 15 — Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de cloreto.	96
Tabela 16 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas galhos e serapilheira com base na concentração de brometo	98

# CAPÍTULO 1.

# INTRODUÇÃO

As atividades humanas levam aos usos múltiplos dos recursos hídricos tais como: abastecimento público, irrigação, uso industrial, navegação, recreação, aqüicultura e geração de energia elétrica. Essas atividades variam de acordo com o tamanho da população na bacia de drenagem e com a organização econômica e social da região, sendo responsáveis pela deterioração da qualidade e quantidade de água disponível para o consumo humano.

A contaminação dos recursos hídricos e dos mananciais de abastecimento público por rejeitos oriundos das atividades humanas tem sido um dos maiores fatores de risco para a saúde humana, especialmente em regiões com condições inadequadas de saneamento e suprimento de água, o que é observável tanto em regiões brasileiras de alta concentração urbana como em áreas rurais.

Outra conseqüência dos impactos antrópicos nos ecossistemas aquáticos é a ocorrência de acelerados processos de eutrofização, causando um enriquecimento artificial desses ecossistemas pelo aumento das concentrações de nutrientes na água, principalmente compostos nitrogenados e fosfatados, que resulta num aumento dos processos naturais da produção biológica em rios, lagos e reservatórios (BRAGA *et al.*, 2002). As principais fontes desse enriquecimento são as descargas de esgotos domésticos e industriais dos centros urbanos e das regiões agricultáveis (ESTEVES, 1998).

Empreendimentos de grande monta, como a formação de reservatórios artificiais, também podem alterar a qualidade da água dos corpos hídricos, porém devido à insuficiência de estudos, nem sempre é possível quantificar o impacto da degradação da biomassa vegetal, através do acúmulo gradual de água durante o enchimento.

Os reservatórios de hidrelétricas são lagos artificiais, formados pelo acúmulo de grandes volumes de água provenientes de um sistema composto por uma drenagem principal, normalmente de maior vazão média, e pelas drenagens secundárias dos afluentes (SOARES, 2003).

Nesse contexto, a título de exemplo, na Figura 1 apresenta-se o Reservatório de Aproveitamentos Múltiplos de Manso antes e após a inundação, possuindo uma área de cota normal de operação de 427 km<sup>2</sup>.



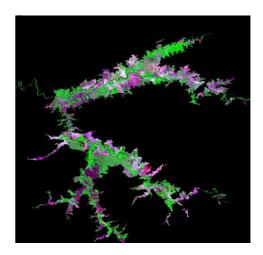


Figura 1 - Imagens de satélite do Reservatório APM Manso (Furnas Centrais Elétricas): (A) representação do reservatório artificial e (B) representação da biomassa afogada.

Fonte: SOARES (2003).

Segundo BIANCHINI Jr. & CUNHA-SANTINO (2005), nas etapas iniciais dos processos de formação dos reservatórios artificiais, a incorporação da cobertura vegetal apresenta uma considerável fonte de detritos para esses sistemas. Durante a fase de enchimento, a vegetação nativa (rasteira e arbórea) da área de inundação, ao entrar em contato com a água represada, é afogada e libera intensivamente os elementos (minerais e orgânicos) provenientes do processo de decomposição. A degradação dos recursos vegetais submersos na bacia de acumulação pode alterar a qualidade de água, em razão da eutrofização e das pressões do oxigênio dissolvido (GARSON, 1984).

Segundo BIANCHINI Jr. (2003), as contenções dos cursos d'água determinam profundas alterações no meio, uma vez que atenuam significativamente as velocidades de corrente, aumentando o tempo médio de residência das águas. Nas regiões de remanso dos reservatórios, as condições limnológicas geralmente diferem das dos corpos centrais principalmente no que se refere às velocidades de circulação, às profundidades médias e às variáveis físicas, químicas e biológicas. Além disso, PRADO (2004) enfatiza outras alterações no sistema aquático provocado por um reservatório, como a redução da capacidade de depuração do curso d'água e o aumento da capacidade de retenção de sedimentos.

As medidas que visam à preservação da qualidade de águas em reservatórios procuram evitar que as áreas a serem inundadas contenham matéria orgânica ou inorgânica que, direta

ou indiretamente, venham a alterar substancialmente a composição da água (BRANCO & ROCHA, 1977). Segundo BITAR *et al.* (2002), este fato está intimamente ligado à quantidade de fitomassa presente na bacia de acumulação, cujo afogamento pode gerar condições favoráveis à anaerobiose e a eutrofização. A adoção de certas medidas de caráter preventivo são necessárias, no entanto, são onerosas e, nem sempre, surtem o resultado esperado.

O simples afogamento da biomassa vegetal existente é muito comum para a formação de reservatórios (*e.g.* Guarapiranga, Billings, entre outros). Entretanto, podem ser tomadas medidas mitigadoras, como a queima da biomassa vegetal, que é benéfica por destruir a maior parte da matéria orgânica, que iria ser oxidada pelo oxigênio dissolvido na água; no entanto, fertiliza o meio com nutrientes que, devido ao enchimento lento do reservatório, provoca o crescimento da vegetação terrestre e aquática, alterando na qualidade das águas (BRANCO & ROCHA, *op. cit.*).

A atitude a ser tomada perante o problema depende da finalidade da água acumulada. Em 1907, no Estado de São Paulo, o fechamento da barragem de Cabuçu, que possuía um reservatório de três milhões de metros cúbicos, iria duplicar o volume das águas disponíveis para o abastecimento da cidade. Todavia, o despreparo desta área para inundação impossibilitou o uso da água durante algum tempo. As águas acumuladas na barragem apresentavam impotabilidade permanente e, como medida mitigadora, resolveu-se evacuar o seu conteúdo, deixando a válvula de descarga aberta. A renovação constante da camada profunda condicionou uma progressiva melhoria das águas, que se tornaram potáveis após alguns anos (BRANCO & ROCHA, *op. cit.*).

Segundo MACPHAIL & JAREMA (2005), um reservatório destinado exclusivamente à navegação, prática de esportes náuticos e produção de energia hidrelétrica, pode apresentar inconvenientes ao uso para o abastecimento. Para tanto, o corpo d´água deve estar enquadrado dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005).

Em suma, a deterioração da qualidade das águas armazenadas em reservatórios pode ocorrer a partir de elementos orgânicos e inorgânicos conservados na área inundada ou introduzidos durante e após a inundação (*e.g.* decomposição da matéria orgânica e dissolução de elementos nutrientes), bem como através da introdução de substâncias tóxicas ou organolépticas e seres patogênicos pelos efluentes domésticos e industriais (BRANCO & ROCHA, 1977). SPERLING (1998) salienta que a qualidade de água é resultante dos inúmeros processos que ocorrem na bacia de drenagem do corpo hídrico e que os organismos

aquáticos, em sua atividade metabólica, não só recebem influencia do meio, como também provocam alterações físico-químicas na água.

Desta forma, torna-se latente a necessidade de um aprofundamento nos estudos já realizados, através de simulações de situações reais, com a finalidade de obter resultados e soluções concretas e eficazes. Para tanto, foi criado o Grupo de Ensaios e Simulações Ambientais em Reservatórios (GESAR) e, através do projeto intitulado "Sistema de simulação da incorporação de biomassa durante o enchimento de compartimentos de reservatórios", serão desenvolvido experimentos que contemplem estes objetivos. Este projeto será realizado em cooperação com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Furnas Centrais Elétricas S.A., com a colaboração do Núcleo de Estudos Florestais da Universidade Federal Fluminense, da COPPE (Universidade Federal do Rio de Janeiro) e do Departamento de Hidrobiologia da Universidade Federal de São Carlos.

#### 1.1 RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A Lei Federal 3824 (1960) tornou obrigatória a limpeza das bacias hidráulicas dos açudes, represas ou lagos artificiais, com a finalidade de diminuir o impacto imputado ao meio aquático por estas construções (BRASIL, 1960).

De acordo com a Constituição Federal de 1988 (artigo 225 inciso IV), o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) é exigível para obras potencialmente causadoras de significativa degradação do meio ambiente (BRASIL, 1988). Desta forma, através do Termo de Referência do IBAMA para elaboração do EIA, torna-se necessário quantificar a vegetação a ser suprimida no reservatório, a partir da utilização dos parâmetros de *qualidade de água*, áreas de reprodução da ictiofauna, beleza cênica, erodibilidade e declividade, bem como avaliar a *qualidade de água futura* do reservatório e a jusante deste, considerando as fases de implantação e operação (SOARES, 2003).

A partir do conhecimento do processo de lixiviação de alguns recursos vegetais (folhas, galhos e serapilheira), será possível avaliar alguns dos efeitos da degradação anaeróbia sobre a qualidade de água. Este fato permitirá a remoção isolada do recurso vegetal mais impactante, o que minimizaria os custos do desmatamento e destoca das árvores.

#### 1.2 OBJETIVOS

#### **1.2.1 GERAL**

Fornecer dados que subsidiem o desenvolvimento de um *software*, capaz de otimizar a retirada de biomassa vegetal na área a ser inundada para a construção de reservatórios, em estudos de casos reais, permitindo uma economia sensível dos recursos financeiros.

#### 1.2.2 ESPECÍFICO

Avaliar a decomposição da biomassa vegetal, através de dados experimentais obtidos sob condições estáticas e anaeróbias com temperatura monitorada, distinguindo os principais condicionantes das alterações na qualidade das águas, devido ao enchimento de reservatórios.

# 1.3 HIPÓTESE INICIAL

Os recursos vegetais (folhas, galhos e serapilheira) liberam compostos orgânicos e inorgânicos de forma diferenciada, de acordo com a composição de matéria orgânica e nutrientes presentes em sua estrutura.

# CAPÍTULO 2.

# REFERENCIAL TEÓRICO

## 2.1 DECOMPOSIÇÃO DA BIOMASSA VEGETAL

Segundo MEYER & ANDERSON (1958) *apud* BRANCO & ROCHA (1977), existe uma proporção de 90% de água na composição dos vegetais, ou seja, para cada tonelada de vegetação, obtêm-se cerca de 100 kg de matéria seca, que é constituída de matéria orgânica e sais minerais, cujos principais componentes são: o carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, silício e potássio.

A decomposição de matéria orgânica provoca o consumo parcial ou total do oxigênio dissolvido na água, dependendo da proporção, devido à oxidação do carbono orgânico através de reações bioquímicas. Este fenômeno afeta, principalmente, a vida aquática, podendo causar prejuízos temporários, uma vez que a quantidade de matéria orgânica inicial tende a diminuir, como resultado da própria estabilização biológica, desde que novas cargas orgânicas não sejam introduzidas (BRANCO, 1971).

Em ambientes pouco profundos (*e.g.* rios), há uma contínua aeração em função do seu fluxo, que provoca um reabastecimento de oxigênio contínuo. No entanto, as águas estagnadas ou situadas próximas ao fundo de reservatórios profundos, permanecem quase sem oxigênio, devido à interação com a matéria orgânica e a falta de mecanismos que possibilitem a reposição de oxigênio com rapidez, já que a difusão é um processo lento (BAIRD, 2002).

Além das condições físico-químicas do ambiente e da atividade heterotrófica dos decompositores, a qualidade e a quantidade dos recursos vegetais afetam a velocidade dos processos de decomposição (CUNHA-SANTINO & BIANCHINI Jr., 2002).

Estudos efetuados por GOLDSTEIN (1981) indicam valores típicos para a composição química dos tecidos vegetais: açúcares e amido  $\approx$  1-5%; lipídios, graxas e taninos  $\approx$  1-8%; proteínas  $\approx$  10-15%; lignina  $\approx$  10-30%; hemicelulose  $\approx$  10-28%; celuloses  $\approx$ 20-50%. O conteúdo protoplasmático das células vegetais é mais facilmente degradado, pois é composto por açúcares livres, proteínas, amido, entre outros, substâncias que, em curto prazo, são responsáveis pelas alterações da qualidade da água. Em contraposição, grande parte da biomassa vegetal é constituída por compostos de difícil decomposição, como a celulose (polímero constituído por moléculas de glicose), a hemicelulose (grupo de polissacarídeos encontrados em associação com a celulose e diferenciados pelo açúcar presente em sua cadeia

principal) e a lignina (polímero insolúvel e altamente irregular, constituído por subunidades de natureza fenólica) (COSGROVE, 1997; DEOBALD & CRAWFORD, 1997; BHAT & HAZLEWOOD, 2001; MALHERBE & CLOETE, 2002). De um modo geral, as estruturas poliméricas não podem ser diretamente incorporadas pelos microrganismos, devendo antes ser convertida em moléculas menores através de complexas reações enzimáticas (VRBA *et al.*, 2004).

#### 2.1.1 DECOMPOSICAO AERÓBIA E ANAERÓBIA

Nos ecossistemas aquáticos, há três processos básicos responsáveis pela ciclagem e transformações do carbono: a assimilação do carbono inorgânico (fotossíntese e quimiossíntese), a decomposição aeróbia e a anaeróbia (THURMAN, 1985).

Segundo BIANCHINI Jr. (2003), os processos aeróbios e anaeróbios de decomposição são constituídos por três tipos de mecanismos distintos: a lixiviação, a fragmentação e o catabolismo.

Na lixiviação (solubilização e dissolução), o material solúvel é removido do detrito pela ação da água.

A fragmentação é o processo pelo qual ocorre a redução do tamanho do detrito, estando relacionada com a digestão dos organismos decompositores. Neste processo, os resíduos gerados são excretados em partículas menores e com composição química diferente do material ingerido (SWIFT *et al.*, 1979). A turbulência das águas e as intempéries climáticas são responsáveis pela fragmentação sem mudanças na composição química (ALLAN, 1995).

O catabolismo transforma os compostos orgânicos complexos em moléculas pequenas e simples, através de uma reação ou de uma cadeia de reações. Os produtos formados podem ser orgânicos ou inorgânicos, alguns são ressintetizados e incorporados nas estruturas dos organismos decompositores. Outros são incorporados ou convertidos na classe dos compostos orgânicos não celulares, tais como as substâncias húmicas (WETZEL, 1990).

De acordo com BIANCHINI Jr. (1999a), admite-se que os processos de mineralização ocorram segundo três caminhos distintos: no primeiro, os compostos lábeis seriam rapidamente oxidados, em paralelo à ocorrência da lixiviação; o segundo incluiria os processos consecutivos de lixiviação e catabolismo (consumo) das frações de matéria

orgânica dissolvida e no terceiro, o processo de oxidação da matéria orgânica particulada refratária seria responsável pela perda de massa.

As velocidades dos processos de decomposição, através das quais os nutrientes e o carbono ciclam e acumulam-se, dependem, basicamente, dos balanços entre os processos de imobilização (formação de biomassa de microorganismos) e mineralização (SWIFT *et al.*, 1979). Além disso, podem ser influenciados pela temperatura (BREZONIK, 1994); pelo conteúdo de matéria orgânica/nutrientes dos detritos e do meio (BITAR & BIANCHINI Jr., 1994); teor de compostos refratários e tipo dos detritos (RICE & TENORE, 1981); Ph e salinidade (KOK & VAN DER VELDE, 1991); concentração de oxigênio dissolvido (ANTONIO, 1996) e o tamanho de partícula (SWIFT *et al.*, 1979).

# 2.2 EUTROFIZAÇÃO PROVOCADA PELA BIOMASSA VEGETAL

A eutrofização é o processo de enriquecimento dos corpos d'água, devido ao aumento da concentração de compostos orgânicos e nutrientes inorgânicos (principalmente nitrogênio e fósforo), que pode ocorrer sob condições naturais ou artificiais (VOLLENWEIDER & KEREKES, 1981; DE FILIPPO, 2000). Este fenômeno pode produzir mudanças na qualidade da água, como a redução de oxigênio dissolvido, da biodiversidade aquática, a perda das qualidades cênicas, a morte extensiva de peixes e o aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias (MACPHAIL & JAREMA, 2005).

Em suma, a eutrofização é o resultado da interação dos sistemas lacustres com os ambientes terrestres que os circundam, e pode ser acelerado pelas ações antrópicas na bacia hidrográfica (DE FILIPPO, 2000).

Os nutrientes chegam aos corpos d'água por meio da erosão dos solos, pela fertilização artificial dos campos agrícolas ou pela própria decomposição natural da matéria orgânica biodegradável existente no solo e na água (BRAGA *et al.*, 2002).

Dentre os elementos existentes na vegetação, os mais importantes são o nitrogênio e o fósforo, que são responsáveis pela fertilização das águas, causando o crescimento do fitoplâncton. Estes nutrientes são considerados limitantes, em condições naturais, visto a sua baixa concentração em comparação com as exigidas para a proliferação e manutenção das algas (ESTEVES, 1998).

O nitrogênio é exigido pelo fitoplâncton em uma proporção dez vezes superior ao do fósforo. Entretanto, entre as microalgas, destaca-se o grupo das cianofíceas que, devido a sua menor eficiência na assimilação de nutrientes, possui uma estratégia adaptativa que lhes permite retirar o nitrogênio do ar dissolvido na água (STEWART *et al.*, 1969). Sob estas condições, tem-se o fósforo como limitante.

O fósforo é o principal fator limitante para o crescimento biológico nos ecossistemas lênticos, pois o processo de eutrofização está associado tanto ao aumento da concentração de fósforo na água quanto à redução da profundidade do lago (SOARES, 2003).

Em lagos profundos, as moléculas de fosfato agregadas às partículas inorgânicas em suspensão, ou na forma de moléculas orgânicas, se sedimentam. A grande distância entre superfície e fundo impede a sua ressuspensão e a reabsorção pelo fitoplâncton, perdendo-se no sedimento (DE FILIPPO, 2000).

Em profundidades menores, os movimentos verticais de circulação tornam-se mais intensos e reduzem a taxa de sedimentação de fósforo. Em consequência de um maior aporte de fósforo, devido a fontes poluidoras, maiores concentrações dele permanecem disponíveis para as algas, suportando sua explosão populacional (DE FILIPPO, 2000).

Ao produzir uma descarga excessiva de nutrientes nos reservatórios, o homem propicia uma maior oferta desses nutrientes, facilitando a sua assimilação e o crescimento das cianofíceas, que podem provocar o aumento no custo do tratamento da água de abastecimento e consequências relacionadas à saúde pública.

A principal preocupação com o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias em mananciais de abastecimento de água é a capacidade desses microrganismos produzirem e liberarem para o meio líquido toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana, tanto pela ingestão de água como por contato em atividades de recreação no ambiente, ou ainda pelo consumo de pescado contaminado. Entretanto, a principal via de intoxicação é pelo consumo oral da água sem um tratamento adequado para remoção dessas toxinas (FUREY *et al.*, 2005; SOTERO-SANTOS *et al.*, 2005).

As cianotoxinas formam um grupo de substâncias químicas bastante diverso, com mecanismos tóxicos específicos em vertebrados. Algumas cianotoxinas são neurotoxinas bastante potentes (anatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxinas), outras são principalmente tóxicas ao fígado (microcistinas, nodularina e cilindrospermopsina) e outras ainda podem ser

irritantes ao contato, consideradas como endotoxinas pirogênicas, como as de bactérias Gram negativas (FUREY *et al.*, *op. cit.*; SOTERO-SANTOS *et al.*, *op. cit.*).

Desta forma, avalia-se que a qualidade de água é um fator limitante para o desenvolvimento social e econômico do país, e que existem várias lacunas que necessitam ser preenchidas para garantir, de forma segura e confiável, a qualidade de água em nossos mananciais e nos sistemas de abastecimento público.

## 2.3 QUALIDADE DE ÁGUA

A qualidade de água é representada por características intrínsecas, geralmente mensuráveis, de natureza física, química e biológica que, se mantidas dentro de um determinado padrão (CONAMA 357), serão viáveis ao uso (DERÍSIO, 2000).

Estes padrões não permanecem imutáveis ao longo do tempo; pelo contrário, é preciso que reflitam adequadamente os objetivos, a tecnologia e as condições econômicas da sociedade, em cada estágio do seu desenvolvimento, pois as exigências da saúde pública devem ser prioritárias (DERÍSIO, 2000).

As alterações da qualidade de água em reservatórios dependem de inúmeros processos, que estão relacionados com as características geomorfológicas dos sistemas, com mecanismos de circulação e estratificação (térmica e/ou química), com as relações entre as profundidades das zonas eufótica (região iluminada) e afótica (região escura), com o tempo de residência da água e com as interações sedimento-água, que são também reguladas pelo grau de oxigênio da coluna d'água e pelo potencial de oxi-redução do sedimento (TUNDISI, 1985; TUNDISI *et. al.*, 1999).

A seguir serão apresentados alguns dos principais parâmetros utilizados na avaliação da qualidade da água.

# 2.3.1 VARIÁVEIS FÍSICAS E QUÍMICAS

#### 2.3.1.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica corresponde à capacidade do meio em conduzir a corrente elétrica (DERÍSIO, *op. cit.*).

A capacidade de condução de corrente elétrica no meio aquático é dependente da concentração iônica. Os íons mais diretamente responsáveis pela condutividade elétrica são denominados macronutrientes, como o cálcio, magnésio, potássio, sódio, carbonato, sulfato, cloreto, entre outros, enquanto que nitrato e nitrito e, especialmente, ortofosfato, têm pouca influência. O íon amônio pode ter influência somente em altas concentrações (ESTEVES, 1998).

A temperatura e o pH modificam o valor da condutividade elétrica. Na Limnologia, adotou-se como padrão à temperatura de 25°C para a leitura de condutividade elétrica (ESTEVES, *op. cit.*).

A variação diária da condutividade elétrica da água fornece informações a respeito de processos importantes nos ecossistemas aquáticos, como a produção primária (redução dos valores) e decomposição (aumento dos valores) (DERÍSIO, 2000).

#### 2.3.1.2 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

A acidez (pH < 7), neutralidade (pH = 7) ou basicidade (pH > 7) de uma solução aquosa é expressa pela concentração dos íons H<sup>+</sup> através do potencial hidrogeniônico (pH) (ESTEVES, 1998). Este parâmetro é responsável pela determinação da solubilidade e da disponibilidade biológica dos constituintes químicos, como os nutrientes (P, N e C) e os metais pesados (Pb, Cu, Cd, entre outros) na água.

A acidificação da água reduz a capacidade de crescimento de algumas plantas, modifica a composição biológica, reduz a reprodução dos peixes (poucas espécies sobrevivem e se reproduzem, quando o pH cai abaixo de 5 (BAIRD, 2002). Além disso, os ecossistemas aquáticos que apresentam pH baixo têm elevadas concentrações de ácidos orgânicos dissolvidos (ESTEVES, *op. cit.*).

Segundo CALIJURI (1999), três processos interferem nos valores do pH: fotossíntese, respiração e a assimilação de nitrogênio pelo fitoplâncton.

# 2.3.1.3 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio é um dos mais importantes na dinâmica e caracterização dos ecossistemas aquáticos. As principais fontes de oxigênio para água são a atmosfera e a fotossíntese. As perdas ocorrem devido ao seu consumo pela decomposição da

matéria orgânica, perdas para a atmosfera, respiração dos organismos aquáticos e oxidação dos íons metálicos (ESTEVES, 1998).

Quando o corpo hídrico recebe uma determinada carga orgânica, parte do oxigênio dissolvido será utilizada na oxidação biológica da matéria orgânica introduzida, reduzindo a sua saturação na água (PRADO, 1999).

O aumento da temperatura diminui a solubilidade dos gases na água (BAIRD, 2002). Esta diminuição pode causar efeitos deletérios para a vida aquática, influenciando diretamente na movimentação e respiração dos organismos, bem como na decomposição da matéria orgânica por microorganismos (ESTEVES, *op. cit.*), o que causa um aumento do consumo de oxigênio e diminuição do seu poder de retenção na água (DERÍSIO, 2000).

#### 2.3.1.4 CARBONO ORGÂNICO

Dentre os diferentes ciclos biogeoquímicos, destaca-se o do carbono, devido a sua complexidade e abrangência, englobando desde a produção primária, cadeias alimentares até fenômenos de sucessão biológica (BRAGA *et al.*, 2002).

Segundo ESTEVES (1998), os diferentes tipos de carbono orgânico de um ecossistema aquático continental podem ser agrupados em: carbono orgânico detrital (COD e COP-detrital) e carbono orgânico particulado da biota (COP-biota) que, em conjunto, formam o carbono orgânico total (COT).

#### 2.3.1.5 NITROGÊNIO

As principais fontes naturais de nitrogênio podem ser: a chuva, o material orgânico e inorgânico de origem alóctone e a fixação de nitrogênio molecular dentro do próprio reservatório. Dentre as fontes artificiais, destacam-se a drenagem de solos adubados e os esgotos domésticos (ESTEVES, *op. cit.*).

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos, devido à sua participação na formação de proteínas, um dos componentes básico da biomassa. Entretanto, em baixas concentrações pode atuar como fator limitante na produção primária dos ecossistemas aquáticos (BRAGA *et al.*, *op. cit.*).

#### **2.3.1.6 FÓSFORO**

O fósforo presente em ecossistemas aquáticos continentais pode ser originado de fontes naturais ou artificiais. As fontes naturais estão relacionadas com as rochas da bacia de drenagem, que liberam fosfato a partir do intemperismo, sendo então carreado através do escoamento superficial, podendo alcançar o meio aquático sob a forma solúvel ou adsorvido a argilas. Outras fontes de aporte de fosfato ocorrem através do material particulado da atmosfera e da decomposição de organismos de origem alóctone (ESTEVES, *op. cit.*).

As principais fontes artificiais de fosfato são os esgotos domésticos e industriais, e material particulado de origem industrial contido na atmosfera (DERÍSIO, 2000).

O fósforo participa de processos fundamentais do metabolismo dos organismos como: armazenamento de energia e estruturação de membrana celular e, na maioria das águas continentais, é o principal fator limitante da produtividade, sendo responsável pelo processo de eutrofização (ESTEVES, 1998; BRAGA *et al.*, 2002).

# 2.3.1.7 CÁLCIO, MAGNÉSIO, SÓDIO, POTÁSSIO E CLORETO

Estes íons têm importante papel na produtividade global dos ecossistemas aquáticos, pois fazem parte de importantes processos fisiológicos.

O cálcio é essencial para o crescimento das algas, macrófitas e muitos animais, tendo grande importância na ciclagem de outros elementos, como o fosfato e interferindo também no pH. Segundo STEINBERG & MELZER (1982) *apud* ESTEVES (1998), a deficiência de cálcio no meio impede a agregação das células em algas coloniais, sendo muito importante para a manutenção das estruturas da membrana celular.

A maior importância do magnésio é a sua participação na formação da molécula de clorofila, além de fazer parte de inúmeros processos metabólicos na célula (ESTEVES, *op. cit.*).

Entre as principais funções do sódio, potássio e cloreto estão à troca e o transporte de outros íons para os meios intra e extracelulares.

#### 2.4 PRINCÍPIOS DA CROMATOGRAFIA

O desenvolvimento da cromatografia como uma ferramenta analítica teve início em 1903, quando o botânico russo Michael Tswett descobriu que poderia separar pigmentos coloridos de folhas, passando uma solução por uma coluna preenchida com partículas de giz absorventes. Como os pigmentos se separaram por bandas de cores, Tswett denominou o novo método de cromatografia (NETO & NUNES, 2003).

Em 1917, a literatura registrou uma das primeiras tentativas do emprego do método de troca iônica na resolução de problemas analíticos na área de bioquímica, através da utilização deste método para a determinação do teor de amônio na urina (NETO & NUNES, *op. cit.*).

A cromatografia é um processo físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, através da partição entre duas fases: uma permanece estacionária (fase estacionária), enquanto a outra se move através dela (fase móvel). A fase móvel (eluente) pode ser um gás, líquido ou vapor pressurizado em temperatura acima de sua temperatura crítica, enquanto, a fase estacionária pode ser um sólido ou líquido (LUNA, 2003). Neste trabalho, será utilizada a cromatografia iônica, na qual o eluente é líquido.

Dentre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa uma posição de destaque, em virtude de sua facilidade de separar, identificar e quantificar os componentes de uma amostra.

Na cromatografia de íons, a separação iônica é obtida quando os componentes da amostra, carregados pelo eluente, migram e interagem com a fase estacionária (resina polimérica, que interage com os analitos, proporcionando a sua separação). Os componentes que tiverem maior afinidade com esta fase migraram mais lentamente quando comparados aos que tiverem mais afinidade com o eluente (SNYDER & KIRKLAND, 1979).

Os princípios básicos da separação cromatográfica podem ser entendidos, através de uma amostra contendo duas substâncias "A" e "B", sendo transportada por uma coluna de separação (que contém a fase estacionária). Considerando-se que a substância "A" possui menos afinidade com a coluna do que "B", conclui-se que "A" permanecerá na coluna por um período de tempo menor que "B", em virtude do maior grau de interação de "B" com a fase estacionária, o que provoca uma maior retenção na coluna cromatográfica e resulta numa seqüência de eluição em que "A" aparecerá primeiro do que "B". O isolamento completo dos componentes A e B é feito com a adição continuada da fase móvel (Figura 2) (LUNA, 2003).

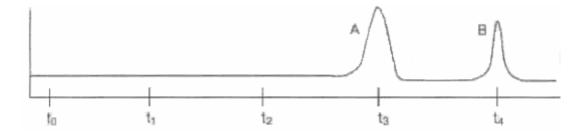


Figura 2 - Seqüência de eluição.

Fonte: LUNA (2003).

A eficiência da coluna cromatográfica na separação de dois solutos depende em parte da velocidade relativa com que às duas espécies são eluídas. Essas velocidades são determinadas pelas constantes de equilíbrio, para a distribuição dos solutos entre as fases móvel e estacionária (LUNA, 2003).

Como o detector que responde à concentração do soluto é colocado no final da coluna, o sinal produzido é monitorado em função do tempo. Este gráfico é chamado de cromatograma (Figura 3), muito útil para análises qualitativas e quantitativas. A posição dos picos no eixo do tempo serve para identificar os componentes da amostra, através da comparação com curvas padrões contendo os ânions e cátions a serem analisados. A área destes picos produz uma medida quantitativa de cada analito.

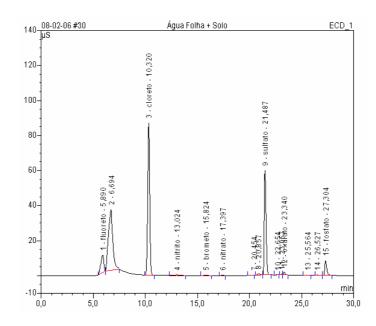


Figura 3 – Cromatograma de uma amostra contendo água, folha e solo.

# CAPÍTULO 3.

# MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo compreende a Bacia do Rio Grande, afluente do Rio Paraíba do Sul, e o contribuinte o Rio São Lourenço, na Baixada de Salinas, e está localizada na encosta norte da Serra dos Órgãos, entre os morros dos Três Picos e da Caledônia (Figura 4 e 5), a oeste da cidade de Nova Friburgo, RJ.

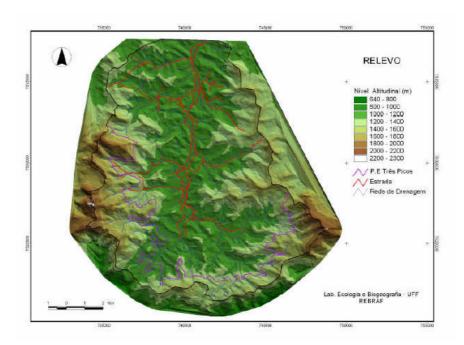


Figura 4 - Mapa hipsométrico da área compreendida entre os Três Picos (esquerda) e o Pico do Caledônia (direita).

Fonte: BOHRER & BARROS (2006)

A área está compreendida nas Áreas de Proteção Municipais dos Três Picos e do Morro da Caledônia, que se sobrepõem parcialmente ao Parque Estadual dos Três Picos, criado no final de 2002 e incluso na Reserva da Biosfera da Mata Atlântica (BOHRER & BARROS, *op. cit.*). O Parque é considerado um "hot spot", área da alta prioridade para a conservação, pois abriga remanescentes de floresta montana e campos rupestres, com uma alta diversidade biológica, habitat de diversas espécies ameaçadas de extinção (BOHRER, 1998).

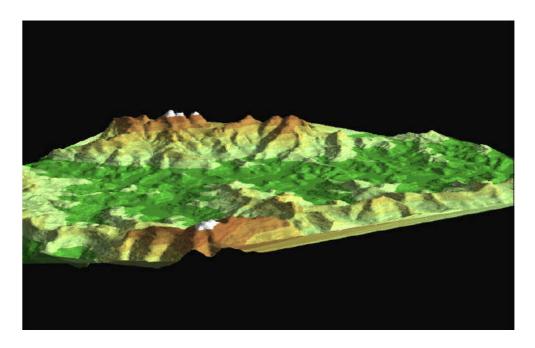


Figura 5 - Visão tridimensional do relevo da área entre o Pico da Caledônia em primeiro plano e os Três Picos ao fundo.

Fonte: BOHRER & BARROS (2006)

A bacia situa-se na Serra do Mar, região predominantemente montanhosa e de relevo acidentado (Figura 5), com ocorrência de escarpas e pequenos vales, e altitudes variando entre 900 - 2200 m, sujeita à alta umidade do ar (RADAMBRASIL, 1983).

Os ventos úmidos, que sopram do mar, sobem a serra e quando resfriam, condensam-se e precipitam como nevoeiro ou chuva. Suas encostas encontram-se sob influência da Massa Tropical Marítima (RADAMBRASIL, *op. cit.*). A região possui umidade relativa do ar em torno de 83%, precipitação média anual entre 1500 - 2400 mm distribuída ao longo de todo o ano, porém concentrada entre os meses de outubro e abril, e temperatura variando de 9°C a 27°C, com a média anual igual a 17.8°C (BRASIL, 1970). Ocorre uma estação seca curta no inverno, amenizada pela altitude e frentes frias ocasionais, sem déficit hídrico (BOHRER & BARROS, 2006).

O clima pode ser classificado como tropical de altitude ou subtropical, equivalendo aos tipos Cf/Cw no sistema de Köppen. Dados de estações próximas sugerem uma maior pluviosidade e temperaturas mais baixas na porção sul da bacia, devido ao relevo, podendo

atingir valores negativos nas maiores altitudes (BOHRER, 2002; BOHRER & BARROS, 2006).

Os solos da região são resultantes de uma combinação da litologia, do relevo e da cobertura florestal densa, que exerce forte influência através de processos físicos e hidrológicos (fixação mecânica, interceptação, infiltração, evapotranspiração), e ecológicos (produção de matéria orgânica e ciclagem de nutrientes). São solos altamente lixiviados e de fertilidade moderada, em função da drenagem intensa, geralmente apresentando baixos pH e teores de nutrientes (BOHRER & BARROS, *op. cit.*).

A cobertura do solo na bacia é constituída, além das áreas com vegetação natural remanescente, por florestas secundárias, plantios florestais, olericultura intensiva (concentrada nas áreas aluviais), agricultura anual em pequena escala, pastagens em baixadas e encostas, e pequenos núcleos urbanos (BOHRER & BARROS, *op. cit.*).

#### 3.1 PROCEDIMENTOS DE CAMPO

O trabalho de campo foi realizado no período entre 26 e 28/05/06, no qual foram amostradas áreas de Mata Atlântica em três áreas de floresta secundária médio-avançado (Figura 6).

Em duas destas áreas (pontos **5** – Coordenada UTM Datum Córrego Alegre: 739150, 7524735 m e **7** – Coordenada UTM Datum Córrego Alegre: 0743015, 7523814 m), foram coletadas amostras de folhas, galhos, serapilheira e solo (Figura 7). E na terceira área apenas solo e serapilheira (ponto **4** – Coordenada UTM Datum Córrego Alegre: 738894, 7524065 m). Os pontos de coleta localizam-se dentro de áreas próximas, com mesmo tipo de ecossistema e classe de vegetação no mapa de cobertura vegetal (BOHRER, 2006).

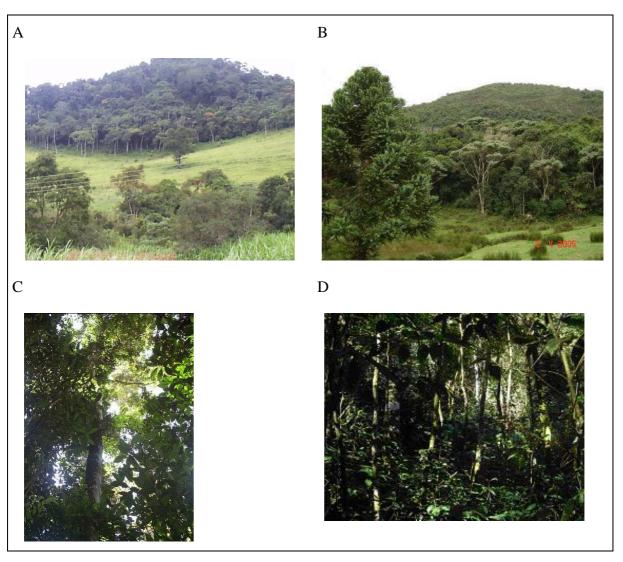


Figura 6 – Aspectos da floresta secundária em estágio médio-avançado em (A) e (B); aspecto da estrutura florestal (C) e (D).

Fonte: BOHRER (2006)

As amostras de folhas e galhos (diâmetro inferior a 1 cm) foram feitas de forma mista, compreendendo as espécies de plantas mais representativas nas áreas (Figura 7 A e B). Dentre as espécies mais comuns nas áreas estão representantes dos gêneros *Croton* sp., *Alchornea* sp., *Inga* sp., *Trichilia* sp. e *Ormosia friburguesis*.

A serapilheira foi retirada com um quadrate de 0,0625 m² de área (Figura 7 C). A coleta de solo seguiu essa mesma área, atingindo uma profundidade de aproximadamente 5 cm.



Figura 7 - Coleta de recursos vegetais para realização dos experimentos de lixiviação e de decomposição anaeróbia: (A) amostragem de folhas e galhos, (B) acondicionamento das amostras de galhos e folhas em sacos plásticos, (C) amostragem de serapilheira e (D) amostragem de solo.

As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos (Figura 7 B) e transportadas ao Laboratório de Ensaios Cinéticos (LEC).

## 3.2 PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO

As amostras de folhas, galhos e serapilheira (Figura 8) foram colocadas em estufa de circulação forçada a 45 °C e desidratadas até atingir peso constante.



Figura 8 - Amostras de folhas, galhos e serapilheira secando em estufa de circulação forçada a 45°C.

### 3.2.1 EXPERIMENTO DE LIXIVIAÇÃO

Para a obtenção do lixiviado (Figura 9), foram realizadas extrações aquosas a frio (4°C) com duração de 24 h (MφLLER *et al.*, 1999). A extração constituiu-se da adição de fragmentos de recurso vegetal (folhas, serapilheira e galhos) em água (deionizada esterilizada) na proporção de 10 g (PS) L<sup>-1</sup>. As esterilizações das amostras de água deionizadas foram realizadas em autoclave durante 15 min, 1 atm e 121°C (WARD & JOHNSON, 1996).

Após as extrações, as frações particuladas foram separadas das dissolvidas por filtração em membrana de éster de celulose com poro de 0,45 μm (Millipore), previamente lavadas com 100 ml de água destilada.

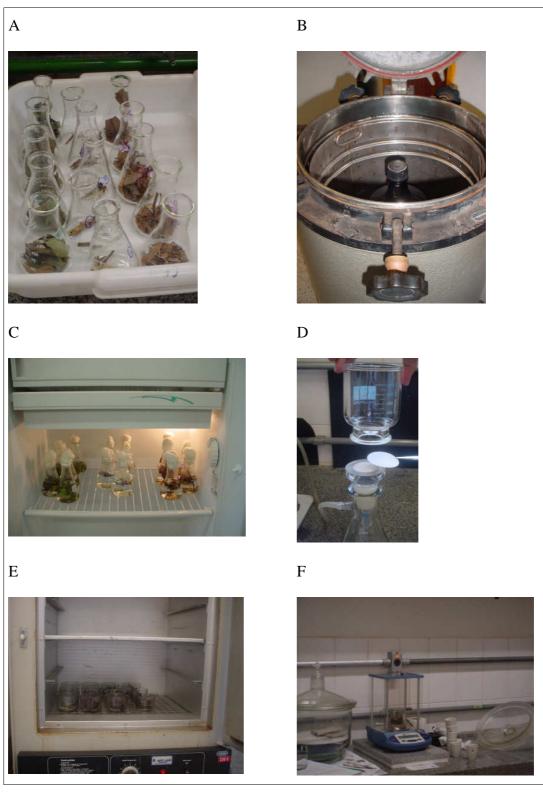


Figura 9 - Procedimentos experimentais do ensaio de lixiviação de folhas, galhos e serapilheira: (A) amostras dos recursos vegetais, (B) esterilização da água deionizada utilizada no experimento, (C) incubação do material vegetal a 4°C por 24 h, (D) preparação do processo de filtração do material vegetal, (E) secagem do material filtrado e (F) determinação da massa remanescente após a lixiviação.

O material remanescente foi seco e teve sua massa determinada gravimetricamente. O cálculo do material lixiviado foi realizado pela diferença entre a massa inicial dos recursos vegetais e após 24 h de extração aquosa.

# 3.2.2 MODELO CINÉTICO DA MINERALIZAÇÃO DE FOLHAS, GALHOS E SERAPILHEIRA

Admitindo que as cinéticas da decomposição dos recursos orgânicos (folhas, galhos e serapilheira) fossem de primeira ordem, as Equações 1 a 4 foram selecionadas para representar este processo (Figura 10) (BIANCHINI Jr., 2000). Para a obtenção dos parâmetros cinéticos utilizou-se um método de regressão não linear, o algoritmo iterativo de Levenberg-Marquardt (PRESS *et al.*, 1993).

$$IN_1 = \frac{k_1}{k_T} COP_{LS} (1 - e^{-k_T t})$$
 (Eq. 1)

$$IN_2 = \frac{k_2}{k_T} COP_{LS} \left( 1 + \frac{k_3}{k_T - k_3} e^{-k_T t} + \frac{k_T}{k_3 - k_T} e^{-k_3 t} \right) \dots$$
 (Eq. 2)

$$IN_3 = COP_R (1 - e^{-k_4 t})$$
 ..... (Eq. 3)

$$CM = \sum_{i=1}^{3} IN_i$$
 (Eq. 4)

em que:

COP<sub>LS</sub> = carbono orgânico particulado lábil/solúvel (%);

COP<sub>R</sub> = carbono orgânico particulado refratário (%);

 $COP_L$  = carbono orgânico particulado lábil (%);  $COP_L = \frac{k_1}{k_T}COP_{LS}$ 

COD = carbono orgânico dissolvido (%);  $COD = \frac{k_2}{k_T} COP_{LS}$ 

CM = carbono mineralizado (%);

e = base logaritmo natural;

t = tempo (dia);

 $k_{\rm T}$  = coeficiente global de decaimento da COP<sub>LS</sub> ( $k_1 + k_2$ ) (dia<sup>-1</sup>);

 $k_1$  = coeficiente de mineralização das frações lábeis de  $COP_L(dia^{-1})$ ;

k<sub>2</sub> = coeficiente de lixiviação das frações solúveis de COP<sub>LS</sub>, obtido
 da lixiviação (dia<sup>-1</sup>);

 $k_3$  = coeficiente de mineralização do COD (dia<sup>-1</sup>);

 $k_4$  = coeficiente de mineralização da COP<sub>R</sub> (dia<sup>-1</sup>);

IN<sub>1 a 3</sub> = compostos inorgânicos produzidos através das 3 rotas de mineralização (%).

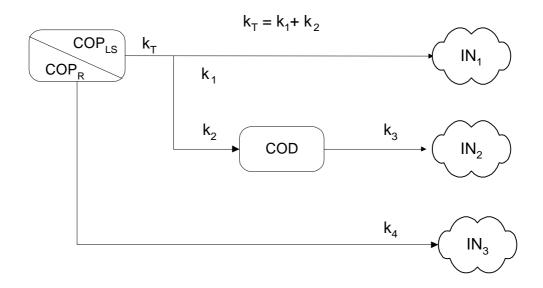


Figura 10 - Modelo proposto para a decomposição dos recursos orgânicos (modificado de BIANCHINI Jr., 1999a). Onde:  $COP_{LS}$  = carbono orgânico particulado lábil e/ou solúvel;  $COP_R$  = carbono orgânico particulado refratário; COD = carbono orgânico dissolvido;  $k_T$  = coeficiente global de decaimento de  $COP_{LS}$  (=  $k_1 + k_2$ ;  $k_1$  = coeficiente mineralização das frações lábeis e  $k_2$  = coeficiente de lixiviação;  $k_3$  = coeficiente de mineralização do COD;  $k_4$  = coeficiente de mineralização do  $COP_R$ ;  $IN_{1-3}$  = carbono mineralizado, segundo os coeficientes de mineralização ( $k_T$ ,  $k_3$  e  $k_4$ ).

#### 3.2.3 EXPERIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA

Os recursos vegetais secos (folhas, galhos e serapilheira) foram pesados (aproximadamente 15 g por amostra) e inseridos em *litterbags* de nylon (malha de 1,00 mm<sup>2</sup> de poro), na proporção de 3 g (PS) L<sup>-1</sup>.

O inóculo de solo concentrado foi preparado com 1 kg de solo fresco em 5 L de água deionizada, filtrado em membrana de celulose com 71 µm de póro e, posteriormente, diluído em água deionizada em um recipiente plástico de 200 L.

Foram preparadas câmaras de incubação escuras (n = 5) de 5 L (Figura 11), utilizando o inóculo diluído.

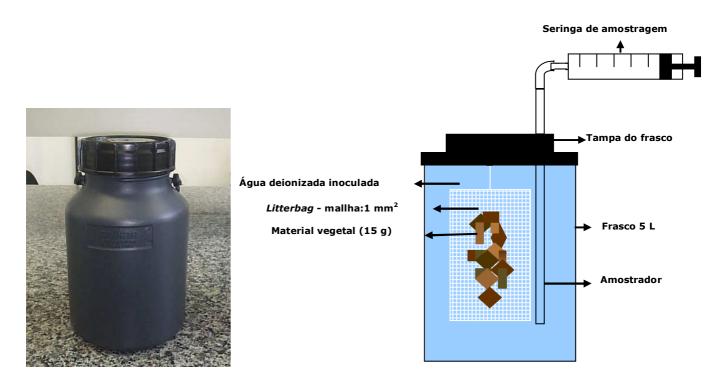


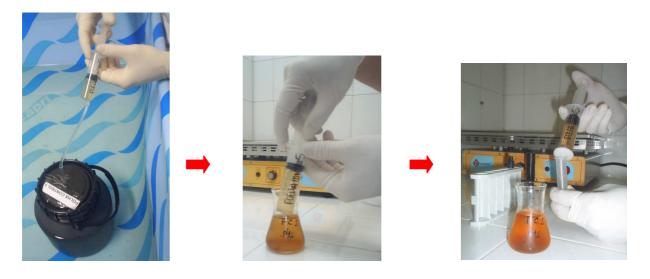
Figura 11 - Câmara de incubação e seu esquema final.

Essas câmaras foram imersas em um sistema de incubação com água (Figura 12) para a atenuação da variação de temperatura. Os experimentos foram mantidos a cerca de 23°C.



Figura 12 - Sistema de incubação com água.

Inicialmente, foi borbulhado nitrogênio por 2 horas, nas câmaras de incubação, para garantir condições de anoxia. Os *litterbags* foram imersos nas câmaras (Figura 11) e, em intervalos de tempo pré-determinados (To, 6 hs, dia 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 e 30), retiraram-se réplicas de 5 mL que foram imediatamente filtradas em membrana Millex® Durapore PVDF de 0,45 μm de póro (Figura 13), previamente lavadas com 35 mL de água Milli-Q, e analisadas, simultaneamente, nos cromatógrafos de íons: Dionex® ICS 90 (cátions), que através da coluna de separação de cátions InoPac CS12A 4 × 250 mm, permite a separação dos cátions lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio e Dionex® ICS 2000 (ânions), com a coluna de separação de ânions IonPac AS19 4 × 250 mm, que permite a separação dos ânions fluoreto, acetato, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, oxalato e fosfato.



Filtro com 0,45 µm de póro

Figura 13 - Retirada de alíquotas do experimento para análise.

O método de análise cromatográfica, devido ao alto nível de detecção ( $\mu g \ L^{-1}$ ) alcançado, necessita de água ultra-pura, livre de qualquer contaminante orgânico ou inorgânico, que pôde ser obtida a partir de um sistema fechado, que evita o desperdício de água (Figura 14).

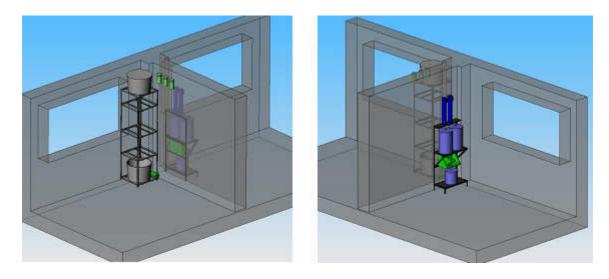


Figura 14 – Planejamento do sistema de água.

O processo de purificação de água utilizada no cromatógrafo de íons do GESAR começa com a passagem da água encanada da CEDAE através de um filtro rápido de 50 µm que retira ferrugem, lodo, etc. Na seqüência, a água passa por um filtro de carvão ativado de granulado, que elimina o cloro e a matéria orgânica.

Após a etapa de filtragem, ocorre a purificação da água através da deionização. A deionização é um processo que elimina os cátions e os ânions presentes na água. O deionizador é feito em carcaça e coluna de PVC com soldagem termoplástica, lâmpada indicadora de pureza da água e cartucho com leito misto. A água na saída apresenta condutividade inferior a 3 μS cm<sup>-1</sup> e pH entre 6 e 8.

A água deionizada passa então pelo processo de bidestilação. A bidestilação da água em vidro é destinada para aplicações mais rigorosas na área bioquímica e química fina, cuja pureza da água destilada em aparelhos comuns não satisfaz as exigências. O equipamento é construído em vidro de borosilicato e os elementos de aquecimento embutidos em tubos de quartzo. A água produzida é livre de metais pesados e apresenta baixíssima densidade bacteriana. A condutividade da água na saída fica entre 0,5 e 1,5 μS. Apesar do rendimento baixo, de apenas 4 L h<sup>-1</sup>, para um consumo de água de 160 L h<sup>-1</sup>, no sistema de água do GESAR não há desperdício de água, porque a água descartada retorna ao sistema, sendo novamente deionizada e bidestilada, purificando cada vez mais a água a cada ciclo de purificação.

A etapa final da purificação da água ocorre no sistema Milli-Q. Este sistema fornece para Água Grau Reagente Tipo I, de acordo com as especificações da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), que oferece normas que são aceitas e usadas em pesquisa e desenvolvimento, testes de produtos, sistemas de qualidade e transações comerciais em todo o mundo. A água fornecida apresenta resistividade mínima de 18,0 M $\Omega$ .cm a 25 °C, partículas  $\leq$  1 partícula mL<sup>-1</sup> (partículas com tamanho maior que 0,22 µm), carbono orgânico total (TOC) máximo de 5 µg L<sup>-1</sup> e microorganismos  $\leq$  1 UFC mL<sup>-1</sup>.

A água final produzida pelo sistema de água (Figura 15) apresenta as especificações mínimas exigidas para a realização da cromatografia iônica, de acordo as condições necessárias para o equipamento.





Figura 15 – Execução do sistema de água.

Para o monitoramento do carbono orgânico dissolvido ao longo do experimento, foram retiradas sub-amostras de 10 mL, filtradas em membrana Millex® Durapore PVDF de 0,45 µm de póro, previamente lavadas com 35 mL de água Milli-Q. Estas amostras foram congeladas para avaliação posterior. Concomitantemente, foram determinados potenciometricamente os valores de pH e condutividade elétrica, com o pHmetro (Quimis® Q 400BC) e o condutivímetro (Quimis® Q 795P), respectivamente (Figura 16).



Figura 16 – Medição de pH e condutividade.

As frações orgânicas de carbono foram determinadas através de analisador de carbono específico (UV-PERSULFATE TOC - PHOENIX 8000 - TEKMAR DOHRMANN) (Figura 17). O método utilizado por este analisador consiste primeiramente na conversão do carbono orgânico dissolvido (COD) em carbono inorgânico dissolvido, sob a forma de carbonatos e bicarbonatos, através da ação da luz UV. O carbono inorgânico dissolvido é convertido em CO<sub>2</sub> pela acidificação da amostra, o que permite quantificar o COD.



Figura 17 - Analisador de carbono específico (UV-PERSULFATE TOC - PHOENIX 8000 - TEKMAR DOHRMANN).

Após 30 dias, foi efetuada a separação das frações particuladas e dissolvidas de carbono por filtração em membrana de nitrocelulose com diâmetro de poro de 0,45 μm (MFS). O material vegetal que permaneceu no *litterbag* e os filtros foram levados à estufa de circulação forçada a 45 °C e desidratados até atingir peso constante, ambos foram pesados em balança analítica de 4 casas, com a finalidade de obter a massa que foi perdida durante o período do experimento.

A Figura 18 sintetiza o experimento de decomposição anaeróbia, salientando as principais etapas do processo.

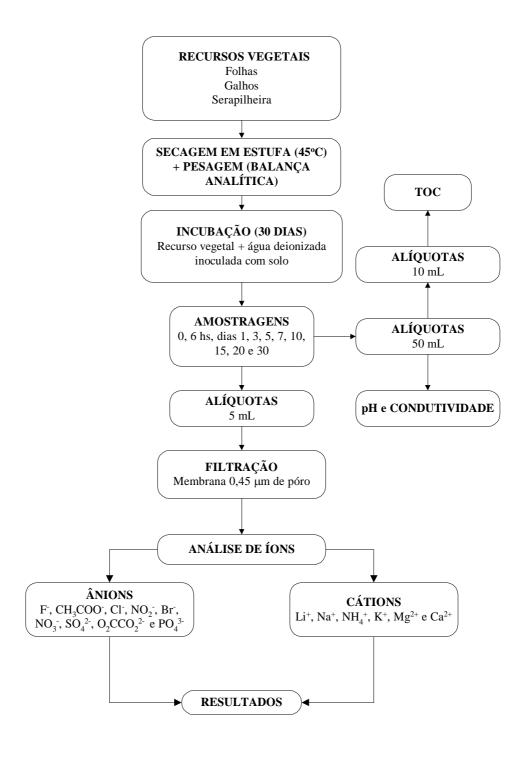


Figura 18 - Diagrama esquemático do experimento de decomposição anaeróbia.

# 3.2.4 DESCRIÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA

Considerando inicialmente que os processos de decomposição sejam regidos por reações consecutivas, monomoleculares, de primeira ordem (BIANCHINI Jr., 1997):

$$A \longrightarrow k_1 \longrightarrow R \longrightarrow k_2 \longrightarrow S$$

Onde: A representa, por exemplo, o teor de glicose; R os compostos intermediários (por exemplo, as substâncias húmicas e/ou biomassa de microrganismos) e S o produto final. No caso da mineralização aeróbia da glicose S seria o dióxido de carbono. É possível definir as seguintes equações de velocidade para os três componentes:

$$r_A = \frac{d C_A}{d t} = -k_1 C_A$$
 (Eq. 5)

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$
 (Eq. 6)

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = -k_2 C_R$$
 (Eq. 7)

Onde: k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub> referem-se aos coeficientes de perda de massa de A e R, respectivamente.

Neste caso, as variações temporais das concentrações dos três componentes são:

- 1°. [A] decresce exponencialmente;
- 2°. [R] aumenta até um valor máximo, decrescendo a seguir e;
- 3°. [S] aumenta continuamente, a maior velocidade no aumento de [S] ocorre quando [R] for máximo. A integração analítica das equações 5 e 6 resultam:

$$A = A_0 \times e^{-k_1 \times t} \tag{Eq. 8}$$

$$R = A_0 k_1 \left( \frac{e^{-k_1 \times t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \times t}}{k_1 - k_2} \right)$$
 (Eq. 9)

No contexto dos experimentos realizados, o  $A_0$  representa a concentração inicial de A;  $k_1$  é o coeficiente de lixiviação e/ou mineralização das frações lábeis e  $k_2$ , o coeficiente de consumo (por exemplo, assimilação microbiológica, complexação, oxidações químicas e biológicas) do intermediário (R).

#### 3.2.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As variações temporais das concentrações iônicas durante a decomposição anaeróbia foram submetidas a um teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis e de comparação múltipla de Duncan, para avaliar as diferenças entre as composições iônicas (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, fluoreto, acetato, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, oxalato e fosfato) dos lixiviados dos diferentes recursos vegetais (folhas, galhos e serapilheira), sendo adotado um nível de significância alfa de 0,05.

### **CAPÍTULO 4.**

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1 EXPERIMENTO DE LIXIVIAÇÃO E MODELO CINÉTICO DA MINERALIZAÇÃO DE FOLHAS, GALHOS E SERAPILHEIRA

Parte da perda de massa dos recursos vegetais (folhas, galhos e serapilheira) analisados, no período de 30 dias, esteve relacionada ao processo de lixiviação, no qual o material dissolvido é produzido a partir de uma fonte de particulado, quando submersa em água (CARPENTER, 1980). Nesse trabalho, o lixiviado foi originário das frações protoplasmáticas e dos tecidos estruturais das plantas (WETZEL, 1995). Concomitantemente a este processo, destaca-se também a oxidação dos compostos orgânicos lábeis (*e.g.* glicosídeos, aminoácidos e ácidos graxos) por processos químicos e biológicos (BIANCHINI Jr., 1985; BIANCHINI Jr., 2000). A lixiviação ocorre, normalmente, nos primeiros estágios da decomposição, podendo concluir-se nas primeiras 24 h (CUNHA-SANTINO & BIANCHINI Jr., 2000) ou perdurar durante vários dias.

A perda do material solúvel pela lixiviação é particularmente significante, porque o material está em contato contínuo com a água (BRINSON *et al.*, 1981). Deste modo, a perda de massa rápida inicial está relacionada ao resultado de uma perda abiótica (lixiviação) de componentes solúveis (POLUNIN, 1984).

Através do experimento de lixiviação, realizado durante 24 h, pôde-se observar (Figura 19), que a média da perda de massa das folhas ( $10,17 \pm 2,5 \%$ ) foi superior aos galhos ( $8,05 \pm 1,35 \%$ ) e a serapilheira ( $6,09 \pm 0,88 \%$ ).

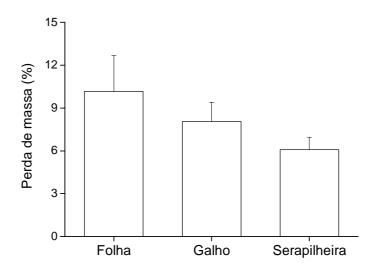


Figura 19 – Massa (%) do material hidrossolúvel após o processo de lixiviação.

O conteúdo protoplasmático das células vegetais é composto por açúcares livres (*e. g.* frutose, glicose, sacarose), amido, proteínas, aminoácidos e compostos fenólicos (*e.g.* taninos), que se decompõem rapidamente. No entanto, as concentrações de cada composto, bem como as composições das paredes celulares, variam de acordo com diversos fatores (*e.g.* espécie e órgão da planta), influenciando nas taxas e no rendimento do processo de decomposição (SMITH *et al.*, 1998).

Segundo BITAR *et al.* (2002), as partes verdes das plantas não só possuem uma grande quantidade destas substâncias biodegradáveis, como também, são mais vulneráveis aos ataques bacterianos, devido à alta superfície específica. Entretanto, a alta proporção de compostos de difícil decomposição (celulose, hemicelulose e lignina) influencia no processo de decomposição, pois são compostos mais resistentes à degradação bioquímica. Desta forma, destaca-se a composição diferenciada de folhas, galhos e serapilheira, que pode ser evidenciada pela liberação de compostos orgânicos e inorgânicos de maneiras distintas (GOLDSTEIN, 1981).

NYKVIST (1963) realizou um estudo de lixiviação em folhas de diversas espécies de plantas terrestres, conforme a Tabela 1, que comprovou a diferenciada contribuição de carbono orgânico das folhas de distintas espécies, que chegou a atingir 16,5%.

Tabela 1 - Teor de compostos orgânicos e inorgânicos (%) durante a lixiviação de folhas de diversas espécies de plantas terrestres.

Compostos Orgânicos	Compostos Inorgânicos		
16,5	3,6		
12,0	1,3		
10,7	1,5		
7,1	0,9		
3,8	1,1		
1,1	0,3		
0,9	0,1		
	12,0 10,7 7,1 3,8 1,1		

Fonte: NYKVIST (1963)

Segundo CORREIA & ANDRADE (1999), a decomposição das plantas terrestres é regulada pela interação de três grupos de variáveis: as condições físico-químicas do ambiente (e.g. clima); a qualidade (orgânica e nutricional) do substrato, que determina sua degradabilidade e a natureza da comunidade decompositora, os macro e microrganismos. De modo geral, o clima controla o processo de decomposição em escala regional, enquanto a composição química domina o processo em escala local (BERG, 2000).

HAFNER *et al.* (2005) salienta que os compostos orgânicos dissolvidos liberados nos ecossistemas de florestas contribuem para a formação da matéria orgânica do solo.

O lixiviado obtido no experimento com folhas  $(10,17 \pm 2,5 \%)$ , cerca de 83,3% foi constituído de carbono orgânico dissolvido (COD) e 16,7% de compostos inorgânicos. Os galhos  $(8,05 \pm 1,35 \%)$  e a serapilheira  $(6,09 \pm 0,88 \%)$  apresentaram uma quantidade superior (65,1% e 82,2%), respectivamente) de compostos inorgânicos (Figura 20). Este fato pode ser justificado devido ao caráter mais refratário dos galhos frente às folhas (BITAR *et al.*, 2002) e a composição da serapilheira, que é caracterizada por um material composto, principalmente, por folhas e galhos, que já se encontram em processo de decomposição, seja por ação de bactérias ou fungos existentes nos solos. De acordo com PELCZAR Jr. *et al.* (1996), a maior

parte da população microbiana do solo é constituída por bactérias heterotróficas que, juntamente com os fungos, fazem a decomposição de constituintes orgânicos complexos de tecidos de plantas, como a celulose, a lignina e a pectina, o que sugere uma baixa quantidade de carbono orgânico lábil na estrutura da serapilheira, uma vez que a maior parte já teria sido disponibilizada para o solo.

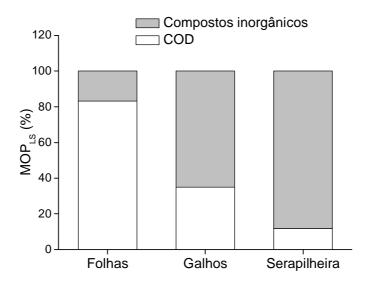


Figura 20 – Porcentagem de COD e compostos inorgânicos durante a lixiviação (MOP<sub>LS</sub>) de folhas, galhos e serapilheira.

HAFNER *et al.* (2005) demonstrou que o lixiviado de serapilheira em florestas temperadas possui um valor de COD cerca de 5 vezes inferior ao lixiviado de detritos grosseiros de madeira (*coarse woody debris*).

Apesar do peso inicial dos três recursos vegetais (folhas, galhos e serapilheira) ser bastante semelhante (média: *ca.* 15 g), como as folhas são constituídas por uma fração de matéria orgânica altamente lábil, que é rapidamente oxidada e disponibilizada para a fase aquosa (Figura 19 e 20) (STRAUSS & LAMBERTI, 2002), ocorreu uma perda de massa diferenciada em 30 dias de experimento. As folhas perderam mais massa (20,97%), quando comparadas aos galhos (12,65%), que possui material mais refratário, e a serapilheira (8,05%), material que menos se degrada, pois já é previamente decomposto (Tabela 2). Cabe

ressaltar que, nas primeiras 24 h do experimento, as folhas já haviam perdido por lixiviação aproximadamente 50% da massa perdida nos 30 dias de experimento, os galhos (64%) e a serapilheira (76%).

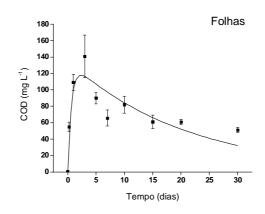
Tabela 2 – Média dos pesos (g) iniciais e finais de folhas, galhos e serapilheira e suas respectivas porcentagens de carbono.

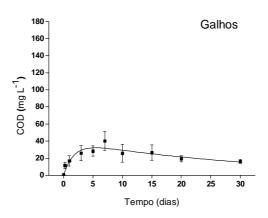
	Peso inicial (g)	% carbono	Peso final (g)	% carbono
	To	inicial	Dia 30	final
FOLHAS	15,0389	44,85	11,8849	45,97
GALHOS	15,0736	49,68	13,1669	44,32
SERAPILHEIRA	15,0199	43,62	13,8113	46,45

O COD é a forma de carbono mais abundante na água, assumindo valores até 10 vezes maiores que o carbono orgânico particulado (COP), e constitui um dos maiores reservatórios de carbono do planeta. O COD é o principal substrato para o crescimento bacteriano e sua concentração em ambientes aquáticos pode variar desde valores inferiores a 1 mg C L<sup>-1</sup>, em áreas oceânicas, até concentrações superiores a 50 mg C L<sup>-1</sup>, em lagos húmicos (ESTEVES, 1998; FARJALLA *et al.*, 2004).

A variação temporal das concentrações de COD durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira pode ser avaliada na Figura 21.

As concentrações médias do COD foram altas, chegando a atingir, nas folhas,  $140,7676 \pm 26,0360 \text{ mg L}^{-1}$  (3° dia) e nos galhos,  $40,3183 \pm 11,0618 \text{ mg L}^{-1}$  (7° dia), períodos a partir dos quais os decréscimos nas suas concentrações foram predominantes. As incubações com a serapilheira apresentaram concentrações inferiores aos demais recursos e atingiram valores máximos ( $21,3100 \pm 2,8829 \text{ mg L}^{-1}$ ) no 3° dia, permanecendo com concentração média constante até o final do experimento (Figura 21).





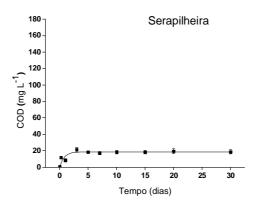


Figura 21 – Variação temporal das concentrações de COD durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira. As linhas referem-se aos ajustes cinéticos.

Os produtos orgânicos liberados, a partir da lixiviação, podem ser ressintetizados, incorporados na biomassa dos microorganismos ou convertidos em classe dos compostos orgânicos refratários, tais como as substâncias húmicas (WETZEL, 1990). Em processos de

curto prazo, admitiu-se que, na decomposição aeróbia da glicose, a mineralização tenha respondido por cerca de 20% do consumo de carbono orgânico, a formação de biomassa microbiana por 60% e o processo de humificação tenha sido responsável pela imobilização dos 20% de carbono restantes (ANTONIO & BIANCHINI Jr., 2003).

A visível mudança de cor nos lixiviados sugere a provável formação de substâncias húmicas, principalmente, nas amostras de folhas (Figura 22). Em razão da sua difícil degradação pela ação das bactérias, por serem formadas por longas cadeias carbônicas, geralmente ramificadas e com anéis aromáticos, as substâncias húmicas podem se acumular nos ambientes aquáticos, resultando na coloração escura característica. Os ácidos húmicos, fúlvicos e humina são resultado da decomposição parcial dos tecidos de sustentação (*e.g.* celulose e lignina) dos vegetais superiores (FARJALLA *et al.*, 2004), podendo ser originados dentro dos corpos d'água.



Figura 22 – Variação de cor apresentada no experimento, da esquerda para direita, observa-se o controle (réplica que continha água deionizada e inóculo de solo), F1 (réplica que continha folhas, água deionizada e inóculo de solo), G1 (réplica que continha galhos, água deionizada e inóculo de solo) e S1 (réplica que continha serapilheira, água deionizada e inóculo de solo).

A utilização do COD pelas bactérias está intimamente ligada à proporção de outros elementos componentes da molécula, como o nitrogênio e o fósforo (TOURATIER *et al.*, 1999), a idade da molécula e seu grau de degradação (AMON & BERNNER, 1996).

Os modelos cinéticos permitem avaliar as possíveis rotas metabólicas relacionadas aos processos de lixiviação (COD) e a mineralização do COD e do COP.

O modelo cinético proposto considerou que os detritos orgânicos possuam natureza química heterogênea e três possíveis rotas de mineralização/oxidação. Considerou, ainda, que a perda de massa da parte lábil/solúvel do COP (COP<sub>LS</sub>) ocorra devido à solubilização e oxidações químicas. Supõe-se que o COP<sub>LS</sub> corresponda às frações protoplasmáticas e hidrossolúveis do detrito. As oxidações dos solubilizados (COD) constituíram-se na segunda rota de mineralização (IN<sub>2</sub>). A terceira rota referiu-se às oxidações das frações refratárias (COP<sub>R</sub>) de matéria orgânica (IN<sub>3</sub>). Neste caso, considerou-se que o COP<sub>R</sub> seja basicamente constituído por compostos das estruturas de sustentação das paredes celulares (celulose, hemicelulose e lignina).

Segundo MUN *et al.* (2001), o teor de COP<sub>LS</sub> e os principais eventos envolvidos com processos rápidos de perda de massa (lixiviação/oxidações) são característicos da origem e da qualidade do detrito.

A perda de massa envolveu processos rápidos de solubilização dos compostos lábeis, com uma porcentagem diferenciada de carbono orgânico particulado lábil/solúvel (COP<sub>LS</sub> = 8,47% - folhas; 2,81% - galhos e 0,72% - serapilheira). Estes processos podem ser evidenciados pelo coeficiente global de decaimento do COP<sub>LS</sub> (lixiviação/mineralização,  $k_T$ ), que é representado neste trabalho, apenas pelo coeficiente de lixiviação das frações solúveis de COP<sub>LS</sub> ( $k_2$  =1,5 dia<sup>-1</sup> - folhas; 0,56 ± 0,22 dia<sup>-1</sup> - galhos e 1,27 ± 0,54 - serapilheira), que foram considerados elevados, pois correspondem a processos rápidos. Admitiu-se que o coeficiente de mineralização das frações lábeis ( $k_I$  lábil - referente à rota IN<sub>1</sub>) foi zero, tendo em vista a escassez de dados da variação temporal da perda de massa dos recursos folhas, galhos e serapilheira (Tabela 3).

Tabela 3 - Parâmetros do modelo cinético da decomposição dos recursos orgânicos.

	Folhas		Galhos		Serapilheira	
		Erro		Erro		Erro
COP <sub>LS</sub> (%)	8,47	-	2,81	-	0,72	-
$COP_{R}$ (%)	91,53	-	97,19	-	99,28	-
COP <sub>L</sub> (%)	0	-	0	-	0	-
COD (%)	8,47	-	2,81	-	0,72	-
$k_1$ (dia <sup>-1</sup> )	0	-	0	-	0	-
$k_2$ (dia <sup>-1</sup> )= $k$ T	1,5	-	0,56	0,22	1,27	0,54
$k_3$ (dia <sup>-1</sup> )	0,048	0,013	0,032	0,013	0	-
$k_4$ (dia <sup>-1</sup> )	0,0011	-	0,0064	-	0,0002	-
r <sup>2</sup>	0,79	-	0,85	-	0,78	-

BIANCHINI Jr. (1999b) verificou que os coeficientes de decaimento das frações lábeis/solúveis ( $k_T$ ) são relativamente elevados e apresentam grande variação (0,01 a 3,33 dia<sup>-1</sup>). A variabilidade dos valores de kT é atribuída as diferenças de composição química dos detritos; as condições ambientais impostas aos processos de decomposição e as limitações metodológicas intrínsecas (e.g. escassez de amostragens nos estágios iniciais da decomposição).

Devido à natureza dos eventos em questão (lixiviação de detritos), o mais importante para o entendimento da dinâmica dos ciclos biogeoquímicos é a descrição da ordem de grandeza do processo (CUNHA, 1999).

CUNHA-SANTINO (2003) utilizou um modelo cinético semelhante, baseado na decomposição anaeróbia da macrófita U. breviscapa, em função da variação da temperatura. Os  $COP_{LS}$  encontrados (23,5%) foram superiores aos do presente estudo, o que pode estar relacionado à qualidade do detrito (MUN  $et\ al.$ , 2001). Entretanto, o  $k_T=1,5\ dia^{-1}$  encontrado por esta autora, foi semelhante ao das folhas, que pode estar ligado à natureza mais lábil de ambos os detritos.

Basicamente, as diferenças nas velocidades de perda de massa tiveram origem na heterogeneidade dos detritos que definiram as duas rotas de mineralização do COP: (i) a que envolveu as frações lábeis/solúveis (COP<sub>LS</sub>) e (ii) a que oxidou as frações refratárias (COP<sub>R</sub>).

De acordo com o modelo, todo o  $COP_{LS}$  foi convertido em carbono orgânico dissolvido. Os valores determinados para o COD (8,47% - folhas; 2,81% - galhos e 0,72% - serapilheira) foram os mesmos do  $COP_{LS}$ , pois o  $COP_L$  foi zero ( $COP_{LS}$  -  $COP_L$  = COD). Os coeficientes de decaimento deste processo de lixiviação ( $k_2$ ), indicam que este foi um processo rápido. No entanto, após a fase de predomínio da lixiviação, verificaram-se, nas amostras que continham folhas ou galhos, tendências de redução das concentrações de COD. Os coeficientes de mineralização ( $k_3$  - referente à rota  $IN_2$ ) estimados dos decréscimos das concentrações de COD foram:  $0.048 \pm 0.013$  dia<sup>-1</sup> (folhas) e  $0.032 \pm 0.013$  (galhos) dia<sup>-1</sup>, caracterizando processos lentos de mineralização do COD. A serapilheira não apresentou fração orgânica mineralizável ( $k_3$ =0).

No experimento realizado por CUNHA-SANTINO (2003), quando a perda de massa se tornou mais lenta (a partir do 5º dia), os incrementos dos teores de carbono mineralizado foram atenuados. Este processo se soma ao fato do experimento ser realizado em condição anaeróbia, o que o torna mais lento.

A avaliação da porcentagem do carbono orgânico particulado refratário (COP<sub>R</sub>) evidencia a maior quantidade de carbono refratário nas amostras de serapilheira (99,28%), seguida dos galhos (97,19%) e das folhas (91,53%). Os coeficientes de mineralização do COP<sub>R</sub> (k<sub>3</sub>) foram muito baixos, nas amostras de folhas (0,0011 dia<sup>-1</sup>) chegaram a ser 44 vezes inferior ao  $k_3$ , enquanto que nos galhos (0,0064 dia<sup>-1</sup>) seus valores foram 5 vezes inferiores a  $k_3$ .

De modo geral, os processos de decomposição anaeróbia de macrófitas aquáticas e vegetação terrestre são muito semelhantes e constituídos, basicamente, por duas etapas. Na primeira, os compostos orgânicos lábeis são rapidamente convertidos a compostos inorgânicos e outros intermediários metabólicos (*e.g.* ácidos voláteis de baixa massa molecular) e em seguida, há o predomínio de reações lentas com formações de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (BIANCHINI Jr. *et al.*, 1998). A decomposição anaeróbia gera, entre outros, os seguintes produtos: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O e mercaptanos (SCHLEGEL, 1975).

## 4.2 EXPERIMENTO E MODELO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA

As plantas superiores são organismos autotróficos que podem sintetizar seus componentes orgânicos a partir de componentes inorgânicos obtidos no meio em que vivem. Apenas certos elementos são considerados essenciais para o vegetal, pois sua ausência impede

a planta de completar o seu ciclo de vida ou afeta o seu desempenho fisiológico. Estes elementos podem ser não-minerais (i.e. carbono, oxigênio e hidrogênio), obtidos primariamente da água ou do dióxido de carbono, ou minerais (nutrientes inorgânicos) (TAIZ & ZEIGER, 2004).

Os elementos minerais essenciais para o metabolismo das plantas são encontrados em solução nos solos e, quando entram em contato com as raízes, são absorvidos sob a forma iônica, com a água, ou por transporte ativo. Estes elementos, classificados como macro e micronutrientes, são levados pelo xilema (tecido condutor de água e nutrientes - seiva bruta) até a parte aérea das plantas, onde serão utilizados ou redistribuídos (MODESTO & SIQUEIRA, 1981).

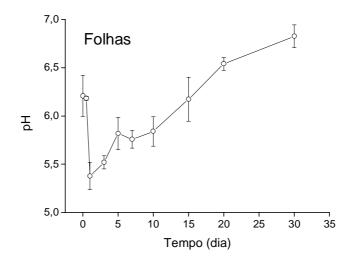
Os minerais que atingem as folhas, pelo xilema, serão redistribuídos para os demais órgãos vegetais pelo floema (tecido condutor de substâncias orgânicas elaboradas na fotossíntese – seiva elaborada), ou permanecem nos tecidos foliares, onde participam do metabolismo celular (MODESTO & SIQUEIRA, *op.cit.*).

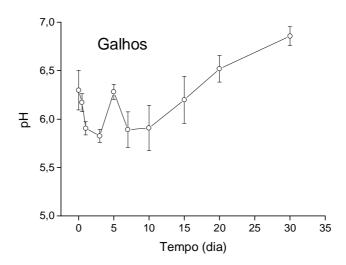
Os macronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) são exigidos pela planta em níveis relativamente altos (0,5 a 4% do peso seco), enquanto os micronutrientes (ferro, cloro, cobre, manganês, zinco, molibdênio, boro) em quantidades baixas (MODESTO & SIQUEIRA, *op.cit.*; MANAHAN, 2000).

Alguns elementos de ocorrência natural são absorvidos pelas plantas, apesar de não possuírem uma necessidade específica, podendo se acumular no tecido vegetal (MODESTO & SIQUEIRA, *op.cit.*; TAIZ & ZEIGER, 2004).

No processo de afogamento de biomassa vegetal para a formação de reservatórios, os tecidos vegetais sofrem inicialmente o processo de lixiviação, após sua morte, no qual o enfraquecimento das paredes celulares, aliado à rápida hidratação dos tecidos (quando o material vegetal já se encontra imerso), conduz à lise das células, que permite a liberação dos compostos orgânicos e nutrientes contidos em suas frações protoplasmáticas para água (WETZEL, 1995).

A liberação dos compostos orgânicos e inorgânicos causa mudanças no pH e na condutividade (Figuras 23 e 24).





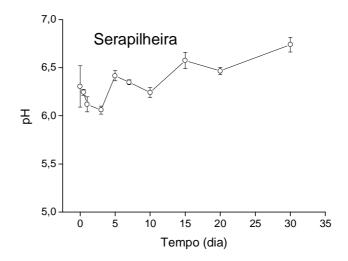


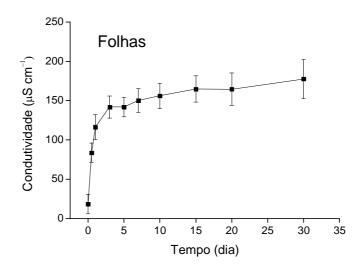
Figura 23 – Variação temporal do pH em folhas, galhos e serapilheira.

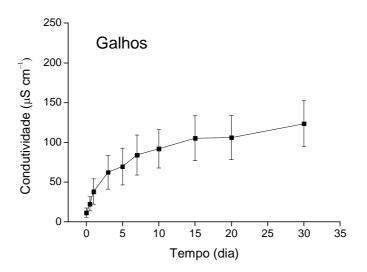
O pH apresentou padrões distintos, entretanto, sem grande variabilidade. Nas folhas, os valores de pH decresceram até o primeiro dia do experimento (5,38), oscilaram entre o 3° e 10° dia; após esse período, tornaram a crescer até o 30° dia (6,83). Nos galhos, os valores decresceram até o 3° dia (5,83), cresceram no 5° dia (6,28), tornaram a decrescer no 7° dia (5,89), atingindo um padrão crescente até fim do experimento (6,86). O pH da serapilheira apresentou pouca variação, oscilando entre 6,06 a 6,74 (Figura 23).

Os decréscimos dos valores de pH, provavelmente, estiveram relacionados à dissociação dos íons H<sup>+</sup> do material dissolvido, provenientes do processo de lixiviação (ácidos orgânicos) ou da formação de CO<sub>2</sub> pelas oxidações do carbono orgânico (CUNHA-SANTINO & BIANCHINI Jr., 2002).

As condutividades elétricas das incubações apresentaram padrões crescentes. As incubações com folhas evidenciaram os maiores valores, chegando a atingir 177,36  $\pm$  24,62  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>, salientando o caráter mais lábil deste substrato frente aos demais. Os galhos apresentaram valores de condutividade intermediários, atingindo um máximo de 123,38  $\pm$  28,74  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>. A serapilheira se destacou, devido aos baixos valores de condutividade elétrica encontrados (máximo = 57,00  $\pm$  18,17  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>) (Figura 24).

Os incrementos nos valores da condutividade elétrica estão relacionados à liberação de compostos decorrentes do processo de lixiviação. A mineralização das folhas apresentou maiores concentrações, porque este órgão possui menor quantidade de compostos lignocelulósicos (TAIZ & ZEIGER, 2004).





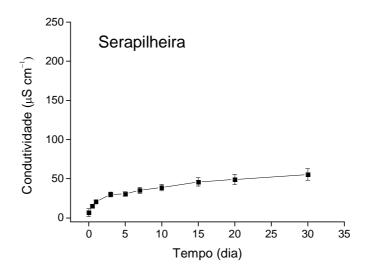


Figura 24 – Variação temporal da condutividade elétrica em folhas, galhos e serapilheira.

A partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, pôde-se observar o comportamento diferenciado entre os íons (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, fluoreto, acetato, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, oxalato e fosfato) disponibilizados para a água pelo processo de lixiviação, ao qual os tecidos vegetais das folhas, galhos e serapilheira foram submetidos.

Inicialmente, os resultados da variação temporal das concentrações médias (mg L<sup>-1</sup>) foram agrupados segundo as suas formas iônicas (cátions e ânions) ou pela relação existente entre íons derivados de um mesmo elemento. Posteriormente, estes resultados modelados serão descritos de forma detalhada.

Entre os cátions (lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio) foi evidenciado um comportamento uniforme, caracterizado, de uma maneira geral, pelo aumento das concentrações médias até o 3º dia e uma estabilização, que reflete a manutenção destes íons no sistema. Além disso, foi observada uma baixa concentração (< 5 mg L<sup>-1</sup>) durante todo o experimento, exceto para o íon potássio, um dos principais responsáveis pelos processos bioquímicos e fisiológicos das plantas, *e.g.* a fotossíntese (JOHNSTON, 1998), que chegou a atingir 29 mg L<sup>-1</sup> (folhas) (Figura 25).

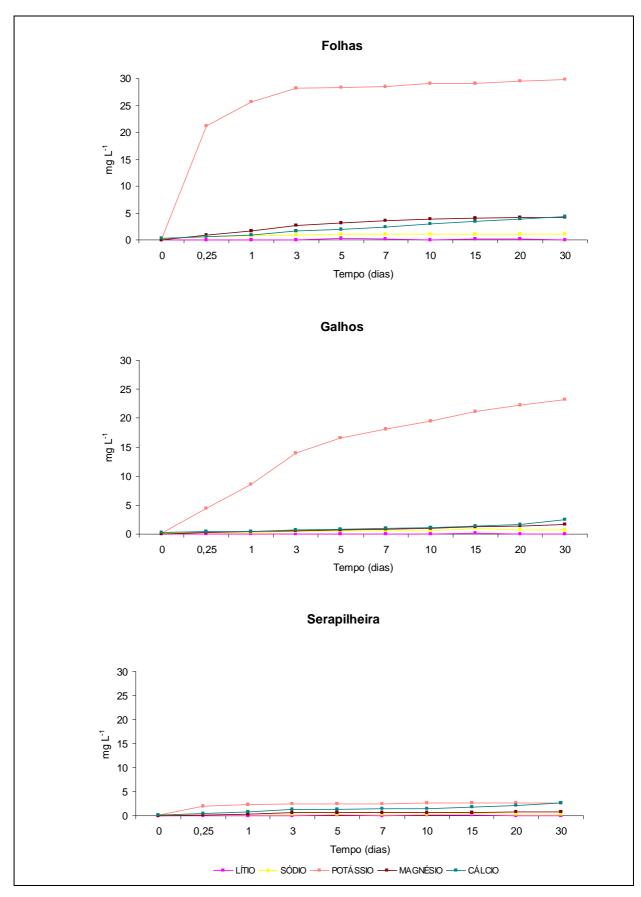


Figura 25 – Variação temporal das concentrações de lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

A maioria dos ânions (fluoreto, cloreto, brometo, sulfato, e fosfato) apresentou um comportamento diversificado. De um modo geral, todos os íons apresentaram concentrações médias inferiores a 5 mg L<sup>-1</sup>, exceto o cloreto (folhas) e o fosfato (galhos) (Figura 26). Os ânions acetato e o oxalato (Figura 27) e o grupo formado pelos ânions nitrato e nitrito e o cátion amônio (Figura 28) foram analisados separadamente, por serem íons derivados do carbono e do nitrogênio, respectivamente.

Entre os ânions derivados do carbono (acetato e oxalato), foi evidenciado um comportamento completamente diferenciado. O acetato esteve presente ao longo de todo o experimento, atingindo valores máximos de concentração no 3º dia (7,17 mg L<sup>-1</sup> – serapilheira) e 10º dia do experimento (28,47 mg L<sup>-1</sup> – folhas e 17,62 mg L<sup>-1</sup> – galhos). Na transição do 15º dia para o 20º dia, houve um declínio acentuado de aproximadamente 14 mg L<sup>-1</sup> na concentração das folhas e 16 mg L<sup>-1</sup> na concentração dos galhos. O oxalato, apesar de não ter sido detectado no inóculo, alcançou suas maiores concentrações (8,45 mg L<sup>-1</sup> – folhas; 1,73 mg L<sup>-1</sup> – galhos e 0,31 mg L<sup>-1</sup> - serapilheira) até o primeiro dia do experimento, no qual foi observada uma queda de sua concentração e uma posterior estabilização (Figura 27).

Entre os íons derivados do nitrogênio (amônio, nitrato e nitrito), foram observadas concentrações inferiores a 3 mg L<sup>-1</sup> para todos os recursos vegetais, exceto para o íon amônio, que manteve este comportamento apenas até o 10° dia. No 15° dia do experimento, a concentração do amônio aumentou (> 3,35 mg L<sup>-1</sup>) em todas as amostras (Figura 28).

O nitrato e o amônio são as formas inorgânicas mais importantes, pois são as principais fontes de alimento para os produtores primários (ESTEVES, 1998). No caso da decomposição anaeróbia, o íon amônio tende a predominar no ambiente.

A diminuição da concentração de amônio durante o 3° e 7° dia (folhas) e 5° e 10° dia (galhos), entretanto, pode estar relacionada ao metabolismo microbiano, pois o íon amônio é a forma preferencial de nitrogênio inorgânico para as atividades de bactérias e fungos, porque sua absorção é energeticamente mais viável, pois não há necessidade de redução do íon no interior da célula (ESTEVES, *op.cit.*).

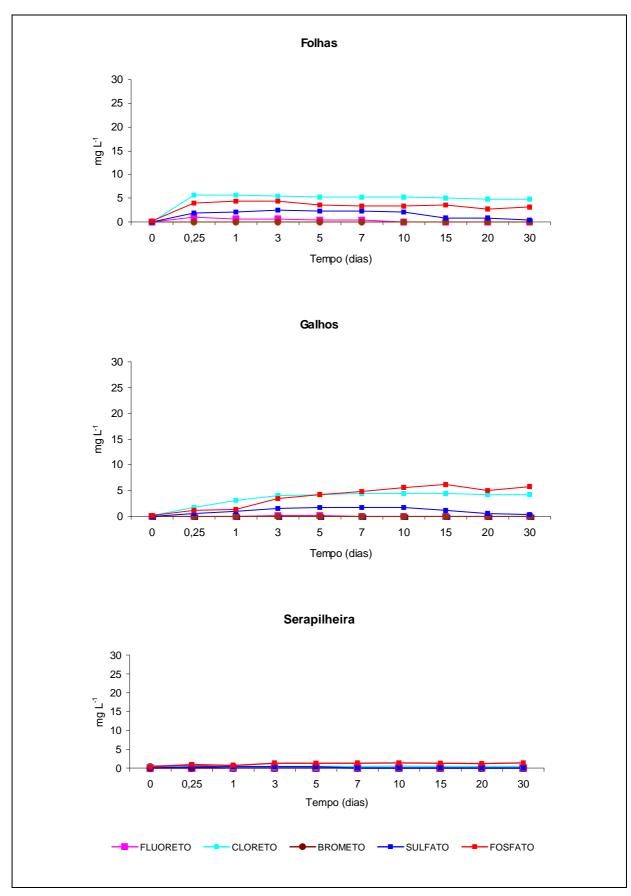


Figura 26 – Variação temporal das concentrações de fluoreto, cloreto, brometo, sulfato e fosfato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

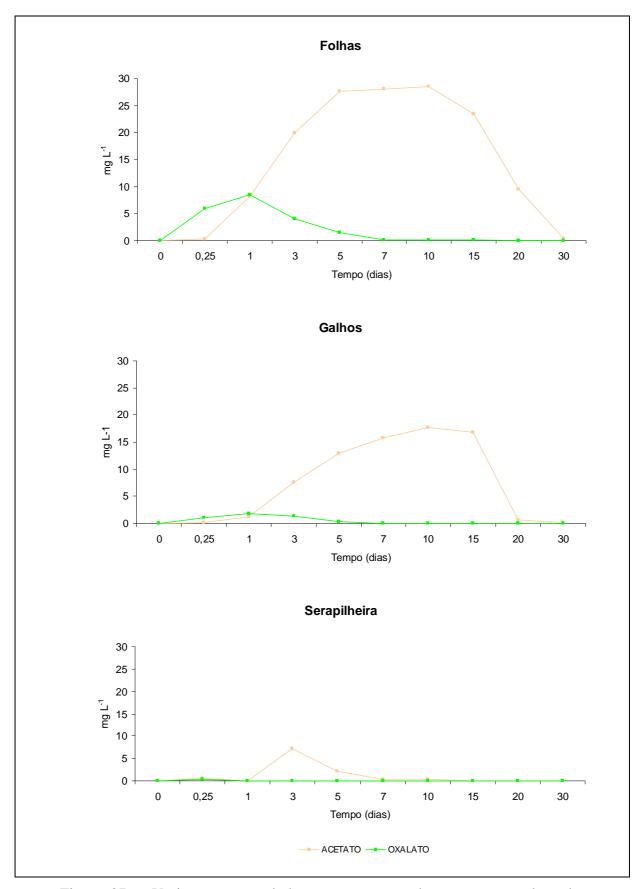


Figura 27 – Variação temporal das concentrações de acetato e oxalato durante a decomposição anaeróbia de folhas (A), galhos (B) e serapilheira (C).

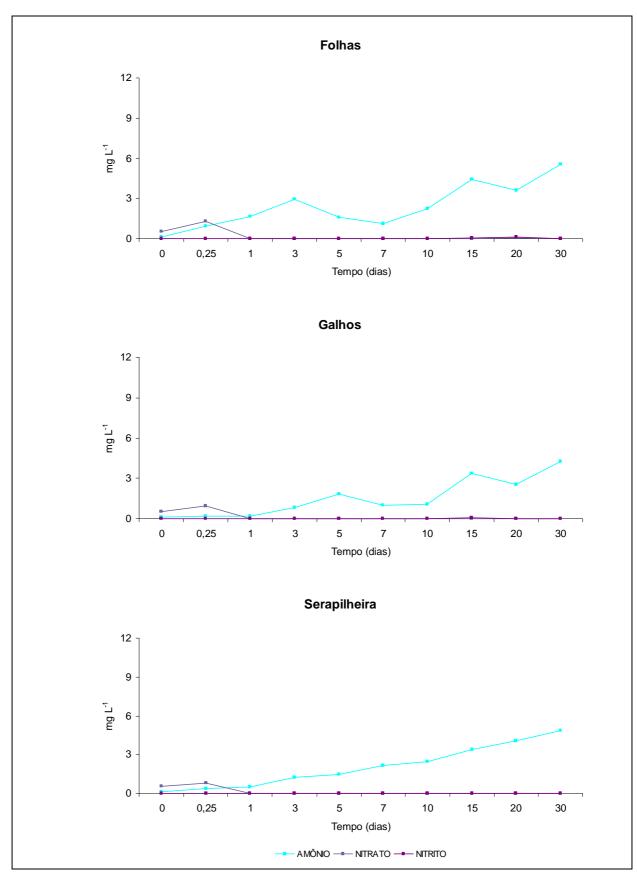


Figura 28 – Variação temporal das concentrações de amônio, nitrato e nitrito durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

As variações temporais dos íons (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, fluoreto, acetato, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, oxalato e fosfato) durante a mineralização anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira apresentaram, de modo geral, três tendências cinéticas bem definidas:

- (i) os íons acetato, cloreto (folhas), fluoreto (folhas), brometo (folhas), nitrato, sulfato (folhas e galhos), oxalato (folhas e galhos) e fosfato (folhas) apresentaram um aumento gradual na fase inicial do processo de decomposição (até aproximadamente o 3º dia); após este período, verificaram-se decréscimos nas concentrações desses íons;
- (ii) os íons lítio, sódio, potássio, magnésio (folhas e serapilheira), fluoreto (galhos e serapilheira), cloreto (galhos e serapilheira), brometo (galhos e serapilheira), sulfato (serapilheira), oxalato (serapilheira) e fosfato (galhos e serapilheira) apresentaram um aumento gradual na fase inicial do processo de decomposição (até aproximadamente o 3° dia) e na seqüência tendendo à estabilização até a fase final da degradação (30° dia) e;
- (iii) os íons magnésio (galhos), cálcio e amônio apresentaram uma produção contínua durante todo o processo de decomposição atingindo as concentrações máximas no final do experimento.

Na sequência, as tendências observadas para cada íon foram analisadas de acordo com a parametrização do modelo cinético, segundo as Equações 6.

#### **ELEMENTO CARBONO**

As plantas possuem pelo menos cerca de 45% do seu peso seco em carbono (EPSTEIN,1972).

Estes organismos são capazes de acumular ácidos orgânicos em seus vacúolos. Estes ácidos não estão restritos apenas aos frutos, podendo estar presentes também nas folhas de muitas plantas (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

A degradação de um recurso orgânico pode ser efetuada tanto em meio aeróbio ou anaeróbio. Os principais produtos da decomposição aeróbia são dióxido de carbono, água, células e compostos húmicos. Na ausência de oxigênio, o carbono orgânico é metabolizado incompletamente, acumulando-se na forma de substâncias intermediárias (acetato, etanol,

lactato, succinato etc.) (ALEXANDER, 1977 *apud* CUNHA, 1999), metano (FERRY, 1992), nitrogênio molecular (EFMA, 2002), entre outros. Segundo WETZEL (1981), as taxas de decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbias são mais lentas que na aerobiose.

Quando o material vegetal foi submerso em água, permitiu a liberação de compostos orgânicos contidos nas frações protoplasmáticas para a água, o que constitui uma das principais vias de formação de matéria orgânica dissolvida (WETZEL, 1995).

#### **ÍON ACETATO**

A importância do acetato está intimamente ligada ao papel desempenhado em ambientes anaeróbicos, como substrato para o crescimento dos microorganismos, estritamente anaeróbios, produtores de metano (arqueas) (FERRY, *op.cit.*).

O metano e o CO<sub>2</sub> são produtos finais da decomposição anaeróbia, que ocorre em diferentes habitats, desde o trato intestinal de animais ruminantes (MARTIN, 1994) até nas fendas hidrotermais oceânicas (TOR *et al.*, 2003). Segundo SEGERS (1998), a metanogênese é reconhecida como a última etapa da cadeia de decomposição anaeróbia.

A decomposição metanogênica de matéria orgânica exige pelo menos três tipos de populações microbianas: as bactérias fermentadoras, que iniciam o catabolismo, degradando polímeros em H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, formiato, acetato e outros ácidos carboxílicos altamente voláteis; as bactérias acetogênicas que oxidam estes ácidos a acetato e em H<sub>2</sub> ou formiato e, finalmente, as arqueas metanogênicas, que utilizam o hidrogênio, o formiato e o acetato, como substrato para o seu crescimento (FERRY, 1992).

Segundo ZINDER (1993), existem duas vias metabólicas principais para a produção de CH<sub>4</sub> pelas arqueas: via acetoclástica e hidrogenotrófica. As arqueas acetoclásticas utilizam o acetato, que foi o primeiro substrato a ser reconhecido e é o mais abundante para metanogênese. Na via hidrogenotrófica, o CO<sub>2</sub> produzido nos processos de respiração, por mecanismo enzimático, atua como aceptor de hidrogênios (derivados em grande parte dos ácidos orgânicos) e é reduzido a CH<sub>4</sub> pelas arqueas hidrogenotróficas.

Cerca de 2/3 do metano produzido na natureza é originário do grupo metil do acetato e 1/3 se origina da redução do CO<sub>2</sub> com os elétrons derivados da oxidação do H<sub>2</sub> (FERRY, *op.cit.*).

As concentrações médias do íon acetato foram altas, chegando a atingir nas folhas,  $28,4718 \pm 3,4286$  mg L<sup>-1</sup> e nos galhos,  $17,6274 \pm 2,5176$  mg L<sup>-1</sup>, ambos no  $10^{\circ}$  dia de experimento, período a partir do qual iniciou o decréscimo nas suas concentrações. A serapilheira apresentou concentrações médias baixas ( $< 0,4933 \pm 0,1272$  mg L<sup>-1</sup>) em todos os dias do experimento, exceto no  $3^{\circ}$  dia  $(7,1792 \pm 1,0239$  mg L<sup>-1</sup>) e  $5^{\circ}$  dia  $(2,1071 \pm 1,7399$  mg L<sup>-1</sup>) (Figura 29).

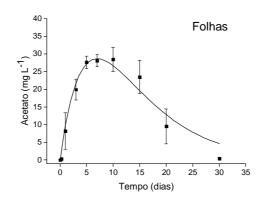
As altas concentrações observadas até o 10° dia do experimento estão relacionadas ao processo de decomposição do carbono orgânico (OLIVEIRA *et al.*, 2003). O decréscimo observado a partir do 10° dia (folhas e galhos) e 3° dia (serapilheira) pode estar relacionado à utilização do acetato pelas arqueas para a formação de metano.

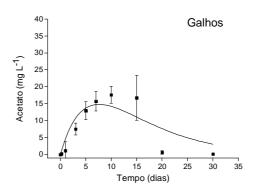
De acordo com a Figura 29, pôde-se verificar uma tendência de estabilização na serapilheira a partir do 10ºdia.

A concentração máxima de acetato formado nas amostras que continham folhas (77,8 mg L<sup>-1</sup>) foi 1,93 vezes superior aos galhos e 7,5 vezes maior que o recurso serapilheira. Os galhos (40,3 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 3,89 vezes mais elevados que a serapilheira (Tabela 4).

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização foram semelhantes entre as folhas ( $k_1 = 0.14$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 5$  dias) e os galhos ( $k_1 = 0.13$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$ : 5,3 dias). A serapilheira ( $k_1 = 0.39$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 1.8$  dia) apresentou o coeficiente 2,7 vezes superior às folhas e 3 vezes mais elevado que os galhos. Os baixos valores de  $k_1$  indicam que este íon está sendo produzido. Os coeficientes de consumo/assimilação ( $k_2$ ) apresentaram padrões idênticos aos descritos para  $k_1$  e para  $t_{1/2}$  em todos os recursos vegetais (Tabela 4).

Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), a variação das concentrações de acetato entre as amostras de folhas e galhos e galhos e serapilheira foram similares (p > 0,05). Entretanto, entre as amostras de folhas e serapilheira foi considerada significativamente diferente (p < 0,05).





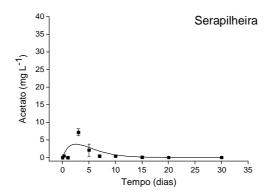


Figura 29 - Variação temporal das concentrações de acetato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Tabela 4 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de acetato.

Íon/Recurso	$\begin{array}{c} A_0 \\ (mg~L^{\text{-}1}) \end{array}$	$k_1$ (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	$k_2$ (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r²
Acetato						
Folhas	77,8	0,14	5,0	0,1438	4,8	0,96
Galhos	40,3	0,13	5,3	0,1312	5,3	0,76
Serapilheira	10,36	0,39	1,8	0,3954	1,8	0,51

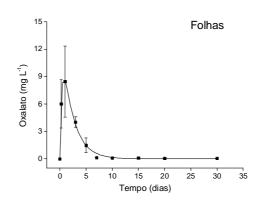
## ÍON OXALATO

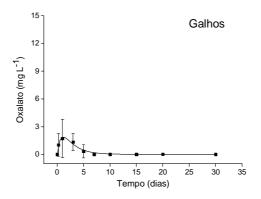
Dentre os principais ácidos orgânicos que se acumulam na planta, destaca-se o ácido oxálico, pois ocorre em abundância sob a forma de cristais no citoplasma. Funcionalmente, os ácidos orgânicos são integralmente envolvidos na respiração e podem também se relacionar com a síntese de óleos e gorduras e de aminoácidos (MEYER *et al.*, 1973).

O ácido oxálico é o ácido mais frequente na natureza, aparece desde bactérias até Angiospermas. Pode estar presente nas plantas em sua forma solúvel, ou na forma de oxalato de cálcio insolúvel, cristalizado no interior das células vegetais, que é mais comumente encontrado. O ácido oxálico solúvel está presente em quantidades consideráveis nas folhas (OLIVEIRA *et al.*, 2003), o que justifica as maiores concentrações encontradas neste órgão.

O recurso folhas apresentou as maiores variações nas concentrações médias do íon oxalato, chegando a atingir  $8,4587 \pm 3,8881$  mg  $L^{-1}$  (1° dia). Os galhos também apresentaram valores máximos (1,7293  $\pm$  2,0629 mg  $L^{-1}$ ) no 1° dia do experimento. Enquanto a serapilheira apresentou concentrações médias baixas e inferiores a 0,3159  $\pm$  0,0558 mg  $L^{-1}$  (0,25 dia) (Figura 30).

Na Figura 30, pôde-se observar uma tendência à estabilização a partir do 10° dia, nas folhas e nos galhos e a partir do 1° dia, na serapilheira.





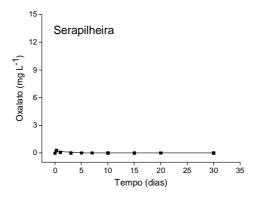


Figura 30 - Variação temporal das concentrações de oxalato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

De acordo com a Tabela 5, a concentração máxima inicial de oxalato nas amostras de folhas (17,54 mg  $L^{-1}$ ) foi 62,64 vezes mais elevada que o recurso serapilheira e 5,53 vezes superior aos galhos. Os galhos (3,17 mg  $L^{-1}$ ) apresentaram valores 11,32 vezes superiores a serapilheira.

Tabela 5 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de oxalato.

Íon/Recurso	$A_0$ (mg $L^{-1}$ )	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Oxalato						
Folhas	17,54	1,50	0,5	0,6768	1,0	0,98
Galhos	3,17	1,50	0,5	0,4580	1,5	0,97
Serapilheira	0,28	1,50	0,5	0,5000	1,4	0,09

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização foram altos e semelhantes entre todos os recursos vegetais ( $k_1 = 1,5$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 0,5$  dia), o que indica que o íon oxalato foi lixiviado e, não produzido, como o acetato. Os coeficientes de consumo/assimilação ( $k_2$ ) apresentaram valores que variaram de 0,4580 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 1,5$  dia (galhos) a 0,6768 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 1$  dia (folhas). A serapilheira apresentou valores  $k_2$  semelhantes aos galhos (Tabela 5).

A variação das concentrações de oxalato entre as amostras de folhas, galhos e serapilheira foi considerada similar (p > 0,05) pelo teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA).

# A RELAÇÃO ENTRE O CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO E OS ÍONS ACETATO E OXALATO

Os íons acetato e oxalato são ânions constituintes do carbono orgânico dissolvido e sua proporção pode variar ao longo do processo de decomposição anaeróbia em função de uma série de processos (*e.g.* metanogênese) (Figura 31).

A maioria dos procariontes requer algum composto orgânico como fonte de carbono. Alguns estudos nutricionais mostram que as bactérias podem assimilar vários compostos orgânicos (*e.g.* aminoácidos, ácidos orgânicos e açúcares), através da biossíntese, e usá-los para a formação de biomassa. Cerca de 50% do peso de seco de uma bactéria é constituído por carbono, o elemento mais representativo entre todas as classes de macromoléculas constituintes destes microorganismos (MADIGAN *et al.*, 1997).

A proporção de oxalato no COD foi mais significante (> 2%), durante os três primeiros dias nas folhas e galhos, chegando a contribuir com 10,90% (6 h) e 10,11% (1° dia), respectivamente, e durante às 6 primeiras horas na serapilheira. O seu consumo pode estar ligado à absorção e imobilização por bactérias heterotróficas. Segundo HOBBIE *et al.* (1980), estes organismos têm a capacidade de absorver, preferencialmente, compostos orgânicos mais simples em solução (que consomem menos energia na metabolização), através de sistemas de transportes específicos, mesmo que as concentrações sejam baixas.

O íon acetato apresentou porcentagens consideráveis no COD, chegando a atingir, nas folhas, 42,83% (7º dia); nos galhos, 67,94% (10º dia) e, na serapilheira, 33,69% (3º dia). No entanto, HOBBIE *et al.* (*op. cit.*) salienta a alta velocidade de assimilação do acetato (fração ativa do COD) pelas bactérias heterotróficas, com a finalidade de obter energia, e sugere que a interação entre ambos é semelhante em todos os ecossistemas aquáticos. Aliado a este fator, a redução do acetato entre os dias 15 e 20 (folhas e galhos), e sua drástica redução no 30º dia, pode estar relacionada ao processo de metanogênese.

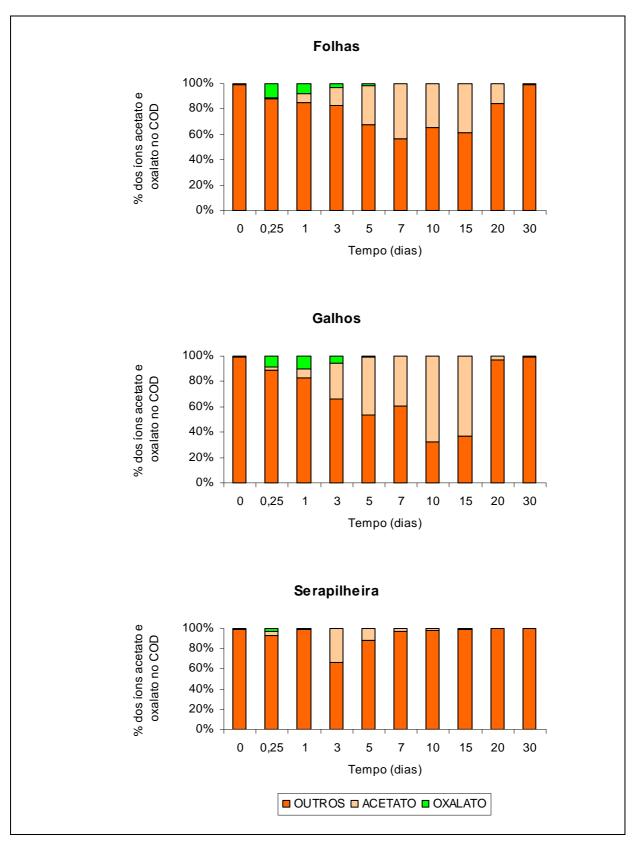


Figura 31 - Variação temporal das concentrações de acetato e oxalato no COD durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

#### **ELEMENTO ENXOFRE**

O enxofre é geralmente absorvido pelas raízes das plantas, principalmente na forma de íons sulfato, sendo reduzido nas plantas em grupos sulfeto (-SH) e incorporado em compostos orgânicos; entretanto, pode também penetrar nas folhas como SO<sub>2</sub>, quando este gás está presente na atmosfera (EPSTEIN, 1972; MEYER *et al.*, 1973).

Este elemento encontra-se bem distribuído por todos os tecidos e órgãos das plantas (MEYER *et al.*, *op. cit.*), sendo constituinte dos aminoácidos (cistina, cisteína e metionina), proteínas, ácido lipóico, coenzima A, tiamina, pirofosfato, glutationa, biotina, adenosina-5-fosfossulfato e 3-fosfoadenosina (TAIZ & ZEIGER, 2004). A tiamina, a biotina e a coenzima A são coenzimas de baixo peso molecular que contêm enxofre, essenciais para o metabolismo quando ligadas às proteínas apropriadas, atuando na atividade catalítica (EPSTEIN, *op. cit.*).

O enxofre, no entanto, sofre uma série de transformações na natureza através de processos químicos (ESTEVES, 1998) ou realizadas exclusivamente por microorganismos (MADIGAN *et al.*, 1997). A partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, com a metabolização dos compostos de enxofre de folhas, galhos, e serapilheira, pôde-se observar o comportamento do íon sulfato nas câmaras de mineralização.

#### **ÍON SULFATO**

A redução do enxofre, visando à formação de aminoácidos e moléculas orgânicas que contenham enxofre, ocorre em larga escala nas folhas, o que pode justificar as maiores concentrações neste recurso. Aparentemente, o enxofre das moléculas orgânicas das células vivas pode se reconverter no íon sulfato, forma na qual pode se redistribuir na planta e ser reutilizado na formação de compostos orgânicos de enxofre em outros tecidos (MEYER *et al*, 1973).

As maiores variações nas concentrações médias do íon sulfato ( $SO_4^{2^-}$ ) foram observadas no recurso folhas:  $0.0639 \pm 0.0011$  mg  $L^{-1}$  ( $T_0$ ) a  $2.4646 \pm 0.1571$  mg  $L^{-1}$  ( $3^{\circ}$  dia). Os galhos chegaram a atingir concentrações médias de  $1.8282 \pm 0.9679$  mg  $L^{-1}$  ( $7^{\circ}$  dia). Enquanto a serapilheira apresentou concentrações médias mais baixas, atingindo o máximo de  $0.3867 \pm 0.0691$  mg  $L^{-1}$  ( $1^{\circ}$  dia).

GOTTSCHALK (1986) salienta a importância do enxofre nas bactérias, nas quais os aminoácidos (cisteína e metionina), vitaminas (tiamina e biotina), pirofosfato, coenzima A e

ácido lipóico, tornam-se constituintes da sua estrutura, através da absorção de fontes inorgânicas, como o sulfato (MADIGAN *et al.*, 1997).

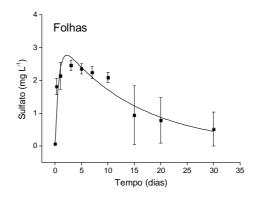
Em condições anaeróbias, o sulfato é reduzido a gás sulfídrico, através da ação de bactérias heterotróficas, destacando as espécies *Desulfovibrio desulfuricans*, *Vibrio thermodesulfuricans* e *Vibrio aestuarie* (ESTEVES, 1998). As bactérias redutoras de sulfato (dessulfurantes) utilizam o íon sulfato como aceptor de elétrons da respiração anaeróbia (processo conhecido como dessulfurização ou respiração de sulfato), permitindo que os microorganismos utilizem o oxigênio como aceptor de H<sup>+</sup> (MADIGAN *et al.*, *op. cit.*). As fontes de energia motriz para este processo são os compostos orgânicos, como os álcoois, os compostos aromáticos de carbono, acetato, propionato, butirato, entre outros (KOSOLAPOV *et al.*, 2003).

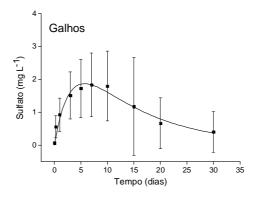
Na Figura 32, pôde-se observar uma tendência à estabilização a partir do 10ºdia, na serapilheira.

De acordo com a Tabela 6, a concentração máxima de sulfato nas amostras que continham folhas (3,21 mg L<sup>-1</sup>) foi 1,10 vezes superior aos galhos e 4,65 vezes mais elevada que o recurso serapilheira. Os galhos (2,91 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 4,21 vezes superiores a serapilheira.

Tabela 6 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de sulfato.

Íon/Recurso	$A_0$ (mg $L^{-1}$ )	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Sulfato						_
Folhas	3,21	1,50	0,5	0,0672	10,3	0,85
Galhos	2,91	0,33	2,1	0,0779	8,9	0,94
Serapilheira	0,69	1,50	0,5	0,2613	2,7	0,82





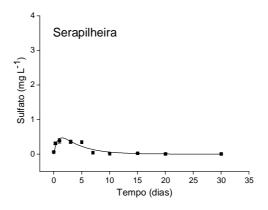


Figura 32 - Variação temporal das concentrações de sulfato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização foram semelhantes entre as folhas e a serapilheira ( $k_1 = 1,5$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 0,5$  dia). Os galhos apresentaram coeficientes baixos ( $k_1 = 0,33$  dia  $^{-1}$  e  $t_{1/2} = 2,1$  dias), cerca de 4,54 vezes inferiores as folhas e a serapilheira. Os coeficientes de consumo/assimilação ( $k_2$ ) apresentaram valores que variaram de 0,0672 dia  $^{-1}$ ;

 $t_{1/2} = 10,3$  dias (folhas) a 0,2613 dia <sup>-1</sup>;  $t_{1/2} = 2,7$  dias (serapilheira). A serapilheira apresentou valores  $k_2$  acima de 3 vezes superiores a folhas e galhos (Tabela 6).

Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), as variações das concentrações de sulfato entre as amostras de folhas e galhos foram similares (p > 0.05). Entretanto, as amostras de folhas e serapilheira (p < 0.001) e galhos e serapilheira (p < 0.01) foram consideradas significativamente diferentes.

## A RELAÇÃO ENTRE OS ÍONS SULFATO E ACETATO

A alta disponibilidade de acetato (> 7,5 mg L<sup>-1</sup>), a partir do 1° dia (folhas) e 3° dia (galhos) do experimento, parece não ter influenciado a dessulfurização até o 10° dia (folhas e galhos). Nas incubações com folhas, as concentrações de sulfato (6 h ao 10 ° dia) e acetato (5° ao 10° dia) permaneceram constantes. Nos galhos, o sulfato permaneceu constante do 3° ao 10° dia. Em ambos os substratos, o sulfato passou a ser consumido, visivelmente, a partir do 15° dia, provocando uma drástica redução do acetato. As amostras de serapilheira não apresentaram grandes variações em relação ao sulfato.

POMBO *et al.* (2004) observou uma redução na concentração do sulfato e do acetato aliada a um aumento da concentração de metano. Esta autora destaca que parte substancial do acetato foi reduzida a metano, que é diretamente derivado do grupo metil do acetato. A redução do sulfato, segundo a mesma autora, necessita de uma proporção menor de acetato quando comparada a metanogênese.

Desta forma, supõe-se que a redução de acetato e sulfato no 30° dia (folhas) e a partir do 20° (galhos), pode estar intimamente ligada aos processos de dessulfurização e de formação de metano.

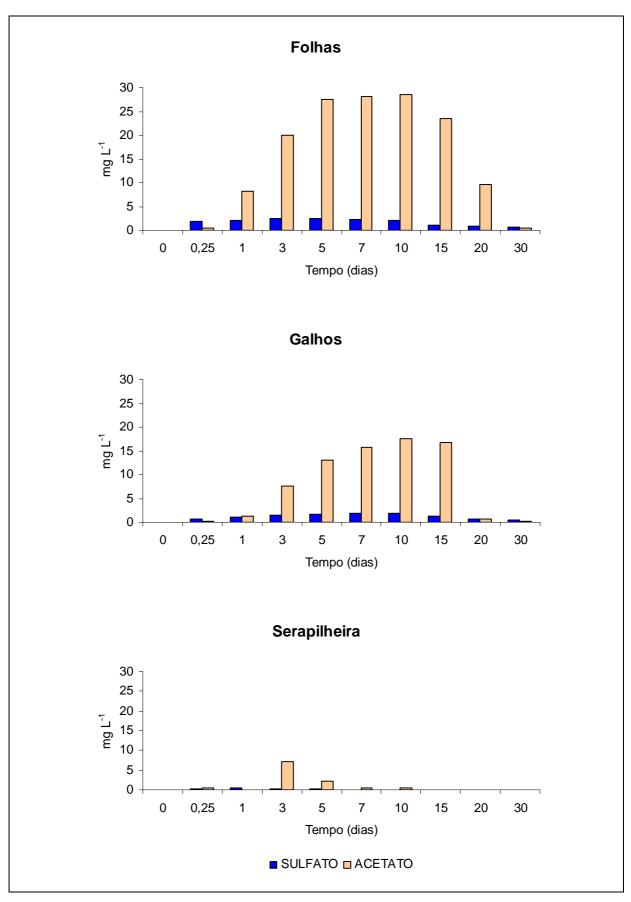


Figura 33 - Variação temporal das concentrações de sulfato e acetato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

## ELEMENTO NITROGÊNIO

O nitrogênio é um constituinte essencial de muitos compostos encontrados nas células vivas (aminoácidos, amidas, ácidos nucléicos, nucleotídeos, coenzimas, hexoaminas, entre outros), sendo parte fundamental das proteínas, enzimas e processos metabólicos que envolvem a síntese e transferência de energia (MANAHAN, 2000; EFMA, 2002; TAIZ & ZEIGER, 2004). Este elemento é essencial para a formação da clorofila (pigmento responsável pela fotossíntese) e para a atividade fotossintética, favorece a multiplicação celular, estimulando o crescimento rápido das plantas e o aumento da produção de sementes e frutos (EFMA, *op. cit.*). As plantas necessitam de grandes quantidades de nitrogênio, há cerca de 3 a 4% de N em material vegetal seco. Entretanto, o N<sub>2</sub> atmosférico não pode ser usado diretamente pelas plantas, à exceção de simbioses com alguns tipos de bactérias ou das cianofíceas, que absorvem do solo as formas iônicas mais simples derivadas do nitrogênio, principalmente, o nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e o amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) para incorporá-los aos seus compostos orgânicos nitrogenados (EFMA, *op. cit.*).

Segundo MODESTO & SIQUEIRA (1981), os principais compostos nitrogenados presentes nos solos são, predominantemente, os nitratos. A amônia, formada no processo de amonificação, é rapidamente oxidada e convertida, primeiramente, em nitrito por bactérias do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus* (2 NH<sub>3</sub> + 3 O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + 2 H<sup>+</sup>+ 2 H<sub>2</sub>O). Este nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) é quase que imediatamente oxidado a nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), por bactérias do gênero *Nitrobacter* (2 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), num processo conhecido como nitrificação. No entanto, é importante destacar que, em ambientes úmidos ou ácidos, a forma de nitrogênio dominante no solo é o íon amônio (EFMA, *op. cit.*).

No afogamento da biomassa vegetal, após a lise celular e durante o processo de decomposição, são liberadas formas de nitrogênio orgânico dissolvido (aminoácidos, peptídeos, etc.) e inorgânicas (NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Somente quando a concentração das formas inorgânicas de nitrogênio atinge valores muito baixos ou é esgotada, as formas orgânicas são aproveitadas pelos microorganismos (ESTEVES, 1998).

As bactérias heterotróficas contribuem para os ciclos de carbono e de nutrientes de duas formas: pelas produções secundárias, garantindo a utilização dos nutrientes na incorporação de sua biomassa (e.g. o nitrogênio constituindo as proteínas), uma célula bacteriana típica possui cerca de 12% do seu peso seco em nitrogênio (MADIGAN et al., 1997), e também na mineralização desses nutrientes e do carbono orgânico (GIORGIO & COLE, 1998). Os ciclos

do carbono e de nutrientes e a velocidade de acumulação dependem do balanço entre a imobilização e o processo de mineralização.

A partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, pôde-se observar o comportamento distinto entre as frações inorgânicas derivadas do nitrogênio (amônio, nitrato e nitrito).

### ÍON AMÔNIO

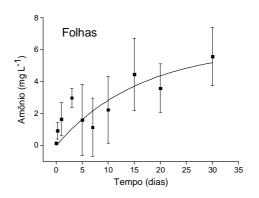
O amônio é o principal produto final da decomposição da matéria orgânica realizada pelas bactérias heterotróficas, tanto diretamente a partir das proteínas como a partir de outros compostos orgânicos nitrogenados (WETZEL, 1981).

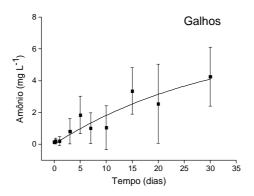
As concentrações médias do íon amônio nas amostras de folhas, galhos e serapilheira apresentaram padrões crescentes ao longo do tempo, chegando a atingir concentrações superiores a 4 mg L<sup>-1</sup> no 30ºdia do experimento (Figura 34). Segundo WETZEL (*op. cit.*), em águas naturais não contaminadas, os valores de amônio podem oscilar de 0 a 5 mgL<sup>-1</sup>, entretanto pode alcançar até 10 mgL<sup>-1</sup>, em condições anaeróbicas de lagos eutróficos.

Segundo ESTEVES (1998), o processo de amonificação prevalece em ambientes com escassez de oxigênio. A amônia formada, ao ser dissolvida em água, gera o íon amônio, após sua combinação com os prótons de hidrogênio ( $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ ) (MODESTO & SIQUEIRA, 1981), o que justifica os padrões demonstrados.

De acordo com a Figura 34, não foi possível observar nenhuma tendência à estabilização nas amostras de folhas, galhos e serapilheira até o 30°dia do experimento. Na Tabela 7, a concentração inicial de amônio foi semelhante (< 6,67 mg L<sup>-1</sup>) entre os recursos vegetais.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização ( $k_1$  = 0,06 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$  = 11,6 dias) foram semelhantes entre as folhas e a serapilheira. Os galhos apresentaram coeficientes 2 vezes inferiores ( $k_1$ =0,03 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$  = 23,1 dias) (Tabela 7). Os baixos coeficientes ( $k_1$ ) indicam o predomínio da produção de amônio ao invés da lixiviação. Não foram observados coeficientes de consumo/assimilação, ou seja, independentemente do recurso (folhas, galhos ou serapilheira), o amônio foi produzido até o final do experimento.





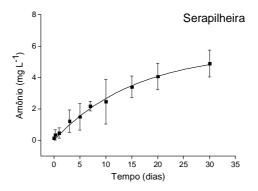


Figura 34 – Variação temporal das concentrações de amônio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Como o amônio é fortemente adsorvido a matéria particulada e coloidal, especialmente em ambientes com altas concentrações de matéria orgânica húmica dissolvida (WETZEL, 1981), assim dependendo do grau de humificação dos recursos vegetais (folhas, galhos e serapilheira) a quantificação do amônio em solução pode ter sido subestimada.

Tabela 7 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de amônio.

Íon/Recurso	$A_0$ $(\text{mg L}^{-1})$	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r²
Amônio						
Folhas	6,18	0,06	11,6	0	-	0,66
Galhos	6,67	0,03	23,1	0	-	0,86
Serapilheira	5,66	0,06	11,6	0	-	0,99

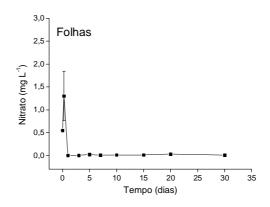
A variação das concentrações de amônio entre as amostras de folhas, galhos e serapilheira foram similares (p > 0,05), segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA).

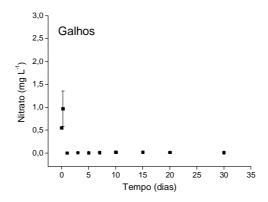
## **ÍON NITRATO**

As maiores concentrações médias do íon nitrato foram observadas nas seis primeiras horas em todos os recursos vegetais:  $1,3034 \pm 0,5391$  mg L<sup>-1</sup> (folhas),  $0,9695 \pm 0,3819$  mg L<sup>-1</sup> (galhos) e  $0,8264 \pm 0,0740$  mg L<sup>-1</sup> (serapilheira) (Figura 35).

Este íon não pôde ser modelado, devido a sua ausência durante os processos degradativos anaeróbios, o aparecimento desse íon no início do processo de degradação refere-se à fase da instalação das condições de anaerobiose a que os experimentos com folhas (7 hs), galhos (9 hs) e serapilheira (27 hs) foram submetidos. Os tempos de anaerobiose foram estimados através de um experimento desenvolvido por BIANCHINI Jr. & CUNHA-SANTINO (em preparação).

Enquanto há oxigênio disponível, o processo de oxidação do amônio a nitrito e, posteriormente, a nitrato (nitrificação bacteriana), ocorre, no entanto, este processo cessa quando o oxigênio alcança concentrações de 0,3 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> (WETZEL, 1981).





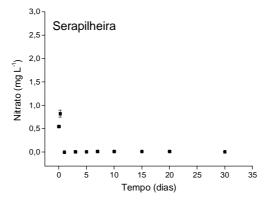


Figura 35 – Variação temporal das concentrações de nitrato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Segundo ESTEVES (1998), quando o meio se torna anaeróbio, há uma forte redução na concentração de nitrato que tende a se transformar em amônia (através da amonificação) ou  $N_2$  (através da desnitrificação), o que justifica as baixas concentrações encontradas ao longo do experimento. Este fenômeno ocorre porque muitas bactérias, em condições anaeróbias, são

capazes de utilizar o nitrato como aceptor de hidrogênio na cadeia respiratória, então, o nitrato passa a funcionar como transportador de oxigênio (MADIGAN *et al.*, 1997), reduzindo-se a nitrogênio molecular ou amônia.

A variação das concentrações de nitrato entre as amostras de folhas, galhos e serapilheira foi considerada similar (p > 0,05) de acordo com o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA).

## **ÍON NITRITO**

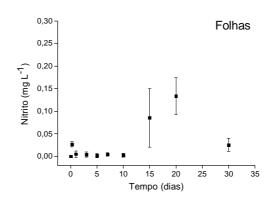
O recurso folhas apresentou as maiores variações nas concentrações médias do íon nitrito, chegando a atingir  $0.1338 \pm 0.0407$  mg L<sup>-1</sup> (20° dia). Os galhos apresentaram um valor máximo baixo ( $0.0322 \pm 0.0117$  mg L<sup>-1</sup>) no 15° dia do experimento. Enquanto a serapilheira atingiu  $0.0215 \pm 0.0019$  mg L<sup>-1</sup> nas seis primeiras horas (Figura 36).

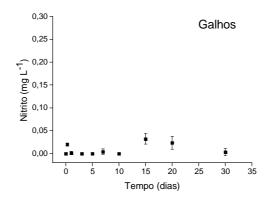
Este íon não pode ser submetido aos modelos cinéticos propostos, pois, somente esteve presente enquanto houve condições oxidantes (i.e. presença de oxigênio) e durante os processos degradativos anaeróbios do experimento esse íon foi reduzido a amônio ou convertido em  $N_2$  (i.e. respiração anaeróbia). O seu aparecimento no início do processo de degradação refere-se à fase da instalação das condições de anaerobiose a que os experimentos com folhas (7 hs), galhos (9 hs) e serapilheira (27 hs) foram submetidos.

O reaparecimento do nitrito no 15° e 20° dia do experimento (Figura 36), principalmente nas folhas, pode estar relacionado a uma pequena adução de oxigênio no sistema de incubação, possivelmente devido a um erro experimental, fazendo com que o nitrogênio passasse da forma reduzida para a forma oxidada. No entanto, salienta-se que esta concentração foi extremamente baixa e que o nitrito não formou nitrato e atingiu concentrações inferiores a 0,20 mg L<sup>-1</sup>.

Entre o 20° e o 30° dia, as condições do experimento voltaram a ser redutoras, havendo a diminuição acentuada do nitrito, que pode estar relacionada tanto a desnitrificação bacteriana, que apresenta grande intensidade em ambientes anaeróbicos, com abundantes substratos orgânicos oxidáveis, ou a amonificação (WETZEL, 1981).

Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), a variação das concentrações de nitrito entre as amostras de folhas, galhos e serapilheira foi considerada similar (p > 0,05).





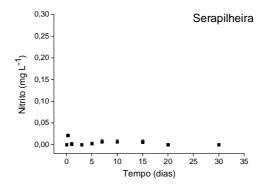


Figura 36 – Variação temporal das concentrações de nitrito durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Em suma, evidencia-se que a decomposição dos recursos vegetais permitiu a liberação do íon amônio, que sob as condições iniciais de oxigênio existente durante as primeiras horas de experimento, foi oxidado a nitrito e, posteriormente, a nitrato; com o estabelecimento das condições de anaerobiose, estas formas foram novamente reduzidas a amônio ou nitrogênio molecular  $(N_2)$ .

## ELEMENTO FÓSFORO

O fósforo é absorvido do solo, principalmente, como o íon H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Entretanto, ressaltase que o ácido fosfórico existe em três espécies iônicas diferentes (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>), a abundância relativa dessas espécies depende do pH; na faixa em que vivem as plantas (pH de 4 a 8), a forma iônica predominante é o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, as demais só predominam quando a alcalinidade do meio aumenta para fora desta faixa (EPSTEIN, 1972).

Comparado aos outros componentes nutritivos e estruturais da matéria viva (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre), o fósforo é mais escasso e, normalmente, atua como fator limitante em processos biológicos (*e.g.* produção primária).

Ao contrário do que ocorre com o nitrogênio (nitrato) e o enxofre (sulfato), o fósforo não sofre redução na célula para um estado de oxidação mais baixo, no entanto, nos tecidos vegetais, é incorporado em compostos orgânicos em uma forma altamente oxidada (MEYER et al., 1973). O fósforo (na forma de fosfato: PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) é importante para armazenagem de energia e na integridade estrutural, sendo componente de fosfato-açúcares (intermediários da respiração e fotossíntese), ácidos nucléicos, nucleotídeos (utilizados no metabolismo energético, como o ATP, e no DNA e RNA), coenzimas, fosfolipídeos (componentes das membranas vegetais), ácido fítico (forma de reserva do fósforo nas sementes), entre outros (TAIZ & ZEIGER, 2004).

Os transportadores de fosfato, a fosforilação e a energia das ligações fosfato são de importância primordial no metabolismo de hidratos de carbono e das gorduras, na respiração, na fotossíntese e em muitos outros processos metabólicos (MEYER *et al.*, *op. cit.*). Desta forma, conclui-se que o fosfato desempenha um papel chave no metabolismo energético, sendo necessário para a síntese do trifosfato de adenosina (ATP) e de outros numerosos compostos fosforilados (EPSTEIN, *op. cit.*).

As funções do fósforo e do nitrogênio no metabolismo vegetal parecem se interrelacionar em vários aspectos. Os compostos inorgânicos de nitrogênio são rapidamente absorvidos do solo e acumulados nos tecidos vegetais, quando os fosfatos disponíveis estão em baixa concentração. Se os fosfatos forem abundantes no solo, a absorção de nitrogênio inorgânico diminui (MEYER *et al.*, *op. cit.*).

Com o afogamento da biomassa vegetal, a partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, pôde-se observar o comportamento do íon fosfato.

#### **ÍON FOSFATO**

A forma inorgânica significativamente importante do fósforo para o ambiente aquático é o fosfato, mais de 90% do fósforo nos lagos estão na forma de fosfatos orgânicos e como constituintes celulares da matéria viva particulada ou associados e/ou adsorvidos em partículas orgânicas mortas e materiais inorgânicos (WETZEL, 1981).

A espécie iônica de fosfato predominante é dependente da faixa de pH e, como em águas continentais o pH mais freqüente situa-se entre 5 e 8, as espécies iônicas que se destacam são o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (ESTEVES, 1998).

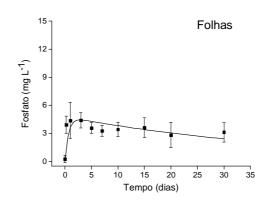
Nas câmaras de decomposição contendo galhos, o íon fosfato apresentou as maiores variações nas concentrações médias:  $0,2669 \pm 0,3863$  mg  $L^{-1}$  ( $T_0$ ) a  $6,2886 \pm 5,5963$  mg  $L^{-1}$  ( $15^{\circ}$  dia). Para o recurso folhas, o valor máximo atingido foi de  $4,4146 \pm 0,8237$  mg  $L^{-1}$  ( $3^{\circ}$  dia). Enquanto que na serapilheira as concentrações médias chegaram a atingir  $1,4177 \pm 0,3361$  mg  $L^{-1}$  ( $10^{\circ}$  dia) (Figura 37). No processo de decomposição, os fosfatos são liberados para a água mais facilmente em condições de anaerobiose (ESTEVES, op. cit.).

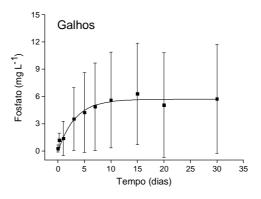
Destaca-se o consumo do íon fosfato apenas nas folhas, que pode estar relacionada à existência de fatores que favoreçam o desenvolvimento de uma maior comunidade de bactérias, como a alta concentração de aminoácidos, purinas, pirimidinas, vitaminas e compostos relacionados (GOTTSCHALK, 1986).

Na Figura 37, pôde-se observar uma tendência de estabilização a partir do 3 °dia do experimento para a serapilheira e 10° dia para os galhos.

De acordo com a Tabela 8, após a parametrização do modelo de decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia, as amostras que continham os galhos (5,70 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram concentrações iniciais de fosfato 1,20 vezes superior que as folhas e 4,28 vezes maiores que a serapilheira. As folhas (4,73 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 3,56 vezes superiores a serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização foram semelhantes entre as folhas e a serapilheira ( $k_1 = 1,5$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 0,5$  dia). Os galhos apresentaram coeficientes baixos ( $k_1 = 0,31$  dia  $^{-1}$  e  $t_{1/2} = 2,2$  dias), cerca de 4,84 vezes inferiores as folhas e a serapilheira. Os coeficientes de consumo/assimilação ( $k_2$ ) só foram encontrados nas folhas (0,0229 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 30,3$  dias). Os demais recursos não foram consumidos e se mantiveram praticamente constantes até o final do experimento (Tabela 8).





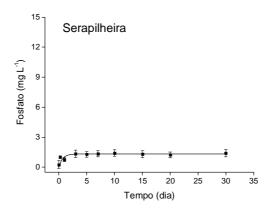


Figura 37 - Variação temporal das concentrações de fosfato durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Tabela 8 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de fosfato.

Íon/Recurso	A <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Fosfato						
Folhas	4,73	1,50	0,5	0,0229	30,3	0,32
Galhos	5,70	0,31	2,2	0	-	0,96
Serapilheira	1,33	1,50	0,5	0	-	0,58

A absorção do fosfato da água é regida por uma série de fatores externos, dentre os quais se destaca a presença de luz (WETZEL, 1981). Como o experimento foi conduzido no escuro e em condições de anaerobiose, essas condições não permitiram o desenvolvimento do fitoplâncton, que utiliza o fosfato na sua nutrição. As bactérias mostram comparativamente menos afinidade ao fosfato que as algas (WETZEL, *op. cit.*), no entanto, também o absorvem e o incorporam na sua biomassa como constituinte dos ácidos nucléicos, fosfolipídeos e nucleotídeos (GOTTSCHALK, 1986; MADIGAN *et al.*, 1997).

ESTEVES (1998), entretanto, destaca que o aumento da concentração de fosfato, no interior célula, determina uma menor absorção deste íon do meio, uma vez que a velocidade máxima de absorção é função da diferença entre a concentração externa e interna da célula, o que foi comprovado por vários estudos sobre a cinética de decomposição de fosfato. No entanto, alguns organismos (*e.g.* cianofíceas) são capazes de armazenar fosfato sob a forma de polifosfatos ou metafosfatos, funcionando como substâncias de reserva.

Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), a variação entre as concentrações médias de fosfato nas folhas e galhos foi considerada similar (p > 0.05). No entanto, a variação entre as amostras de folhas e serapilheira (p < 0.05) e galhos e serapilheira (p < 0.01) foi considerada significativamente diferente.

Segundo ESTEVES (1998), na formação de represas em regiões tropicais, a quantidade de fitomassa inundada, durante a sua formação, é de fundamental importância na determinação da concentração e distribuição de fosfato na coluna d'água. Nas represas formadas sobre florestas, o hipolímnio (região com menos oxigênio) pode apresentar concentrações de 1200 mg L<sup>-1</sup> de fósforos totais nos primeiros anos, após seu represamento.

## ÍON POTÁSSIO

O potássio está presente nas plantas, geralmente, sob a forma do cátion K<sup>+</sup>, embora algumas células vegetais apresentem sais potássicos, derivados de ácidos orgânicos. Encontrase em 1% do tecido vegetal seco (EPSTEIN, 1972) e é um elemento essencial para planta, não podendo ser substituído completamente por elementos químicos tão semelhantes como o sódio e o lítio (MEYER *et al.*, 1973) Segundo COLLANDER (1941), as plantas absorvem altas concentrações de potássio do solo, porque este elemento é essencial ao seu crescimento.

Este cátion desempenha um papel fundamental na bioquímica básica e nos processos fisiológicos das plantas, pois enquanto não se torna parte de sua estrutura química, atua em muitos processos regulatórios importantes. Desta forma, o potássio é encontrado em todos os órgãos das plantas, sendo utilizado em uma série de funções, como a ativação enzimática, a atividade estomatal, a fotossíntese, o transporte de açucares, água e nutrientes e a síntese de proteínas e amido (JOHNSTON, 1998).

O potássio ativa mais de 40 enzimas envolvidas no crescimento das plantas, e neutraliza vários ânions orgânicos e outros compostos dentro das plantas, ajudando a estabilizar o pH entre 7 e 8, ideal para a maioria das reações enzimáticas. A quantidade de potássio que entra nas células determina as taxas das reações enzimáticas (EPSTEIN, *op. cit.*; TAIZ & ZEIGER, 2004).

Este cátion também é importante na síntese de proteínas, pois a leitura do código genético nas células das plantas para a produção de proteínas e enzimas, que regulam todo o processo de crescimento (JOHNSTON, *op. cit.*), não ocorre sem a presença deste íon.

A partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, pôde-se observar o comportamento do íon potássio em dissolução.

Segundo O'CONNELL (1988) e GAMA-RODRIGUES & BARROS (2002), a lixiviação é um dos principais mecanismos de transferência desse elemento para o ambiente, uma vez que potássio não é componente estrutural de qualquer composto das plantas.

Nas câmaras contendo folhas, o íon  $K^+$  apresentou concentrações médias muito elevadas (> 21 mg  $L^{-1}$ ) a partir das seis primeiras horas, variando entre 0,1012  $\pm$  0,0036 mg  $L^{-1}$  ( $T_0$ ) e 29,8422  $\pm$  3,7301 mg  $L^{-1}$  (30° dia). Os galhos só atingiram uma concentração superior a 21 mg  $L^{-1}$  a partir do 15° dia, e seus valores variaram de 0,1012  $\pm$  0,0036 mg  $L^{-1}$  ( $T_0$ ) a 23,2447  $\pm$ 

8,8159 mg  $L^{-1}$  (30° dia). Enquanto que para a serapilheira, foram observadas as menores concentrações médias (< 2,7105 ± 0,5236 mg  $L^{-1}$ ) (Figura 38).

A alta concentração de potássio encontrada nas folhas (> 21 mg L<sup>-1</sup>) está relacionada às várias funções desempenhadas por este analito neste órgão da planta.

Segundo GOTTSCHALK (1986), o potássio é o principal cátion inorgânico na célula bacteriana, atuando também como cofator de algumas enzimas.

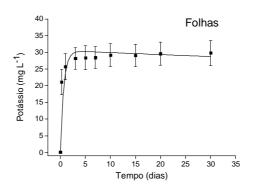
Na Figura 38, pôde-se observar uma tendência de estabilização nas amostras de galhos (10° dia) e serapilheira (3° dia).

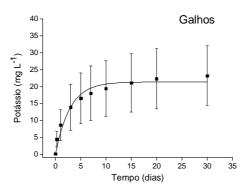
De acordo com a Tabela 9, a concentração inicial de K<sup>+</sup> de folhas (30,51 mg L<sup>-1</sup>) foi 1,42 vezes superior aos galhos e 11,13 vezes maior que para a serapilheira. Os galhos (21,4 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 7,81 vezes mais elevados que a serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização ( $k_1 = 1,50$  dia  $^{-1}$ ) foram semelhantes entre as folhas e a serapilheira, com um período de meia vida curto (0,5 dia). Os galhos apresentaram o coeficiente muito baixo ( $k_1 = 0,35$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 2$  dias). Os coeficientes de consumo/assimilação foram semelhantes para as amostras de folhas ( $k_2 = 0,002$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 346,6$  dias) e serapilheira ( $k_2 = 0,0018$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 385,1$  dias). Nos galhos, não foi detectado consumo desse elemento dissolvido (Tabela 9).

Tabela 9 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de potássio.

Íon/Recurso	$\begin{array}{c} A_0 \\ (mg~L^{\text{-}1}) \end{array}$	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	$k_2$ (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	$\mathbf{r}^2$
Potássio						
Folhas	30,51	1,50	0,5	0,0020	346,6	0,80
Galhos	21,40	0,35	2,0	0	-	0,96
Serapilheira	2,74	1,50	0,5	0,0018	385,1	0,74





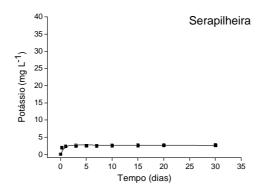


Figura 38 - Variação temporal das concentrações de potássio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

As variações das concentrações de potássio entre as amostras de folhas e galhos e galhos e serapilheira foram similares (p > 0.05). Entretanto, entre as amostras de folhas e serapilheira foram consideradas significativamente diferentes (p < 0.001).

## ELEMENTO MAGNÉSIO

O magnésio faz parte da estrutura em anel da clorofila, único composto estável abundante nas plantas, correspondendo a 2,7 % do peso molecular da clorofila e representando cerca de 10 % do teor total da folha. Mais da metade do magnésio das folhas pode estar nos cloroplastos e em outros plastídeos. Há cerca de 0,2% de magnésio em material vegetal seco (EPSTEIN, 1972)

Este elemento, que permanece na forma iônica (Mg<sup>2+</sup>) dentro da célula, é o ativador mais comum das enzimas relacionadas com o metabolismo energético na respiração, fotossíntese e síntese de DNA e RNA (TAIZ & ZEIGER, 2004) e também desempenha um papel importante na manutenção da integridade dos ribossomos, influenciando na síntese de proteínas (MEYER *et al.*, 1973).

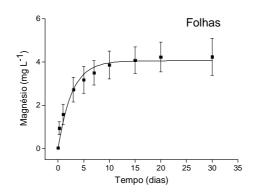
A partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, com o afogamento da biomassa vegetal, pôde-se observar a passagem do íon magnésio para o meio aquoso.

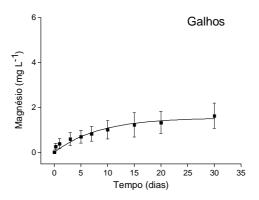
#### ÍON MAGNÉSIO

O recurso folhas apresentou as maiores variações nas concentrações médias do íon  $Mg^{2+}$ :  $0.0304 \pm 0.0022$  mg  $L^{-1}$  ( $T_0$ ) a  $4.2453 \pm 0.8616$  mg  $L^{-1}$  ( $T_0$ ) a  $T_0$ 0 dia) em relação aos demais recursos; o que está relacionado com o fato desse íon ser constituinte da clorofila (EPSTEIN, *op. cit.*). Os galhos e a serapilheira também atingiram seus valores máximos ( $T_0$ 0 dia) em  $T_0$ 1 e  $T_0$ 2 dia do experimento. Concentrações médias superiores a 1 mg  $T_0$ 1 foram atingidas nas folhas no 1° dia, enquanto nos galhos apenas a partir do  $T_0$ 2 dia do experimento (Figura 39).

Segundo GOTTSCHALK (1986), o magnésio atua nas bactérias como cofator enzimático e está presente nas paredes celulares, membranas e ribossomos.

Uma tendência à estabilização pôde ser observada nas amostras de folhas a partir do 10°dia e na serapilheira, a partir do 5°dia (Figura 39).





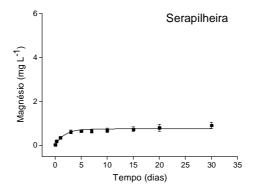


Figura 39 - Variação temporal das concentrações de magnésio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

De acordo com a Tabela 10, a concentração inicial de magnésio de folhas (4,06 mg L<sup>-1</sup>) foi 2,62 vezes superior aos galhos e a 5,41 vezes superior a serapilheira. Os galhos (1,55 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 2,06 vezes mais elevados que a serapilheira.

Tabela 10 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de magnésio.

Íon/Recurso	$A_0$ (mg $L^{-1}$ )	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Magnésio						
Folhas	4,06	0,37	1,9	0	-	0,97
Galhos	1,55	0,12	5,8	0	-	0,93
Serapilheira	0,75	0,56	1,2	0	-	0,92

O coeficiente de lixiviação e/ou mineralização da serapilheira ( $k_1$ =0,56 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$  = 1,2 dia) foi 1,51 vezes superior as folhas ( $t_{1/2}$  = 1,9 dia) e a 4,66 vezes superior aos galhos ( $t_{1/2}$  = 5,8 dias), ao contrário dos demais analitos, nos quais a serapilheira possuía coeficiente igual ou inferior as folhas. Não foram observados coeficientes de consumo/assimilação para nenhum dos recursos vegetais (folhas, galhos ou serapilheira) (Tabela 10).

A variação das concentrações de magnésio entre as amostras de galhos e serapilheira foram similares (p > 0,05). No entanto, a variação observada nas concentrações de magnésio entre as amostras de folhas e galhos (p < 0,05) e folhas e serapilheira (p < 0,01) foram significativamente diferentes.

#### ELEMENTO CÁLCIO

As concentrações de cálcio nos tecidos vegetais podem ser superiores a 0,5% do peso seco da planta (EPSTEIN, 1972). Após ser absorvido, permanece na forma iônica (Ca<sup>2+</sup>), tornando-se o principal cátion constituinte das paredes celulares, principalmente, a lamela média, que separa as células em divisão, na forma de pectato, tendo importante papel na resistência mecânica dos tecidos (MEYER *et al.*, 1973).

Grande parte do cálcio absorvido do solo pode encontrar-se permanentemente fixada nas paredes celulares. Em muitas espécies, os sais de cálcio ocorrem em forma sólida, o oxalato de cálcio e o carbonato de cálcio são os mais comuns.

A partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, com o afogamento da biomassa vegetal, pôde-se observar o comportamento do íon cálcio.

#### ÍON CÁLCIO

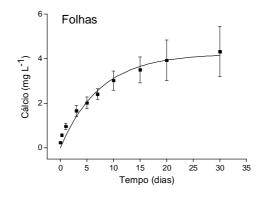
As câmaras de decomposição contendo folhas apresentaram as maiores variações nas concentrações médias do íon  $Ca^{2+}$ : 0,2335  $\pm$  0,0346 mg  $L^{-1}$  ( $T_0$ ) a 4,3144  $\pm$  1,1326 mg  $L^{-1}$  (30° dia). Segundo MEYER *et al.* (1973), as folhas possuem uma grande proporção do cálcio em relação aos demais órgãos da planta. Nos galhos e na serapilheira, foram observadas variações semelhantes no 30° dia (2,4354  $\pm$  0,7353 mg  $L^{-1}$  e 2,5880  $\pm$  0,5870 mg  $L^{-1}$ , respectivamente). Entretanto, a serapilheira atingiu concentrações superiores a 1 mg  $L^{-1}$  a partir do 3° dia do experimento, enquanto que os galhos somente a partir do 10° dia (Figura 40).

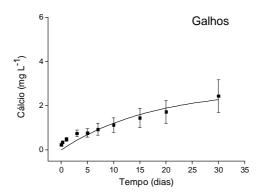
Apesar de GOTTSCHALK (1986) salientar a importância do cálcio para as bactérias, estando presente em exoenzimas e na parede celular, este íon parece não ter entrado em nenhuma rota metabólica.

Na Tabela 11, a concentração inicial de cálcio nas amostras que continham folhas (4,21 mg L<sup>-1</sup>) foi 1,52 vezes superior aos galhos e 1,90 vezes maior para o recurso serapilheira. Os galhos (2,76 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 1,25 vezes mais elevados que a serapilheira.

Tabela 11 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de cálcio.

Íon/Recurso	$\begin{array}{c} A_0 \\ (mg~L^{\text{-}1}) \end{array}$	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Cálcio						
Folhas	4,21	0,14	5,0	0	-	0,97
Galhos	2,76	0,06	11,6	0	-	0,90
Serapilheira	2,21	0,19	3,6	0	-	0,84





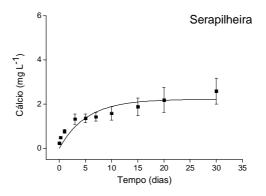


Figura 40 - Variação temporal das concentrações de cálcio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização foram diferentes entre folhas ( $k_1$  = 0,14 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$  = 5 dias), galhos ( $k_1$  = 0,06 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$  = 11,6 dias) e serapilheira ( $k_1$  = 0,19 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$  = 3,6 dias). Não foram detectados coeficientes de consumo/assimilação ( $k_2$ ) para as amostras de folhas, galhos e serapilheira (Tabela 11).

Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), a variação das concentrações de cálcio entre as amostras de folhas, galhos e serapilheira foram similares (p > 0,05).

## ELEMENTO SÓDIO

Até 1973 não havia evidências experimentais de que o sódio fosse essencial ao metabolismo das plantas superiores, exceto em plantas halófitas (plantas indígenas de solos salinos, que toleram e exigem altas concentrações de sal no meio) (EPSTEIN, 1972). Todavia, este elemento encontra-se presente nas cinzas das plantas, por vezes em quantidades relativamente elevadas. Algumas plantas têm seu desenvolvimento mais vigoroso na presença de sódio (MEYER *et al.*, 1973).

Segundo TAIZ & ZEIGER (2004), o sódio está presente na forma iônica no tecido vegetal e pode substituir parcialmente o potássio como um soluto osmoticamente ativo.

## ÍON SÓDIO

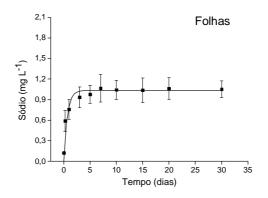
O recurso folhas apresentou as maiores variações nas concentrações médias do íon Na<sup>+</sup>:  $0.1231 \pm 0.0098$  mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) a  $1.0653 \pm 0.2013$ mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) Nos galhos, estes valores variaram entre  $0.1231 \pm 0.0098$  mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) e  $0.9566 \pm 0.8758$  mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) e  $0.4717 \pm 0.3015$  mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) e  $0.4717 \pm 0.3015$  mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) (Figura 41).

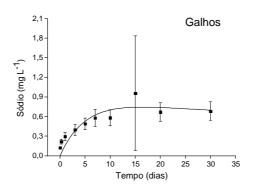
De acordo com a Figura 41, pôde-se observar uma tendência à estabilização nas amostras de folhas e serapilheira (3ºdia). Nos galhos, esta tendência foi observada a partir do 5º dia.

GOTTSCHALK (1986) salienta a importância deste íon (*e.g.* bactérias halófitas e produtoras de metano) em vários processos de transporte, enquanto HÄSE *et al.* (2001) destaca o papel deste íon no metabolismo energético de algumas bactérias, principalmente, de bactérias patogênicas.

Segundo MADIGAN *et al.* (1997), a absorção de sódio pelas bactérias é dependente do meio em que vivem, as bactérias marinhas necessitam de altas concentrações deste íon.

A concentração máxima de sódio nas amostras que continham folhas  $(1,04 \text{ mg L}^{-1})$  foi 1,22 vezes superior aos galhos e 2,97 vezes maior para o recurso serapilheira. Os galhos  $(0,85 \text{ mg L}^{-1})$  apresentaram valores 2,43 vezes mais elevados que a serapilheira (Tabela 12).





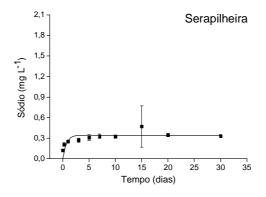


Figura 41 - Variação temporal das concentrações de sódio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização ( $k_1 = 1,50$  dia  $^{-1}$ ) foram semelhantes entre as folhas e a serapilheira e apresentaram um período de  $t_{1/2}$  muito rápido: 0,5 dia. Os galhos apresentaram valores de  $k_1$  baixos ( $k_1 = 0,21$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 3,3$  dias). Os coeficientes de consumo/assimilação ( $k_2$ ) não foram detectados para as amostras de folhas e serapilheira; nos galhos, este coeficiente foi baixo ( $k_2 = 0,0076$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$ : 91,2 dias) (Tabela 12).

Tabela 12 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de sódio.

Íon/Recurso	$A_0$ (mg $L^{-1}$ )	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	$k_2$ (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Sódio						
Folhas	1,04	1,50	0,5	0	-	0,88
Galhos	0,85	0,21	3,3	0,0076	91,2	0,76
Serapilheira	0,35	1,5	0,5	0	-	0,37

Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), as variações das concentrações de sódio entre as amostras de folhas e galhos e galhos e serapilheira foram similares (p > 0,05). Entretanto, entre as amostras de folhas e serapilheira foram consideradas significativamente diferentes (p < 0,001).

#### ÍON LÍTIO

As plantas não absorvem os íons na mesma proporção em que estão disponíveis, possuem uma absorção seletiva, porém o mecanismo de seleção de sais ainda é obscuro (COLLANDER, 1941; TAIZ & & ZEIGER, 2004).

COLLANDER (op. cit.) salienta que algumas plantas superiores podem acumular altas concentrações de lítio, porém a maioria das espécies absorve este elemento em pequenas quantidades. Entretanto, quanto menor for a sua concentração no meio, maior será a sua

absorção. Este autor salienta ainda que as plantas absorvem, proporcionalmente, mais lítio que sódio, exceção feita as plantas halófitas.

Nas câmaras de decomposição contendo folhas, o íon  $Li^+$  apresentou concentrações médias ( $\pm$  desvio padrão) que variaram de  $0,0030 \pm 0,0067$  mg  $L^{-1}$  (1° dia) a  $0,3273 \pm 0,4576$  mg  $L^{-1}$  (5° dia). Para o recurso galhos, estes valores foram abaixo do limite de detecção do método ( $0,1~\mu g~L^{-1}~-~7$ ° dia) a  $0,0727~\pm~0,1484~mg~L^{-1}~$  (1° dia). Enquanto que para a serapilheira, foram observadas concentrações médias que variaram de  $0,0050 \pm 0,0092~mg~L^{-1}$  ( $T_0$ ) a  $0,1305~\pm~0,2575~mg~L^{-1}$  (10° dia) (Figura 42). KENT (1941) salienta que as folhas acumulam uma maior concentração de lítio que as demais partes da planta.

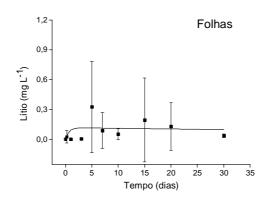
Na Figura 42, pôde-se observar uma tendência de estabilização a partir do 1ºdia do experimento em todos os recursos vegetais.

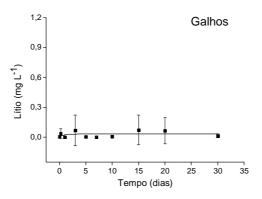
Apesar de TSURUTA (2005) comprovar a acumulação de lítio por várias bactérias, neste trabalho, a concentração de lítio permaneceu baixa e constante, durante todo o experimento.

De acordo com a Tabela 13, após a parametrização do modelo de decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia, as amostras que continham as folhas (0,12 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram concentrações iniciais de Li<sup>+</sup> 3 vezes superiores aos galhos e 1,5 vezes maiores que a serapilheira. Entretanto, ao contrário do ocorrido nos demais analitos, a serapilheira (0,08 mg L<sup>-1</sup>) apresentou valores 2 vezes superiores aos galhos.

Tabela 13 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de lítio.

Íon/Recurso	$A_0$ (mg $L^{-1}$ )	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Lítio						
Folhas	0,12	1,50	0,5	0,0059	117,5	0,19
Galhos	0,04	1,50	0,5	0	-	0,03
Serapilheira	0,08	1,50	0,5	0,0192	36,1	0,25





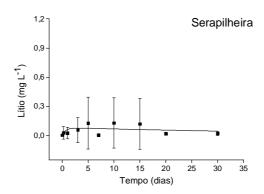


Figura 42 - Variação temporal das concentrações de lítio durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização ( $k_1 = 1,50$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2}$ : 0,5 dia) foram semelhantes entre todos os recursos vegetais. Enquanto, os coeficientes de consumo/assimilação foram inferiores a 0,0192 dia  $^{-1}$  (serapilheira). Nas folhas, foi observado o maior  $t_{1/2}$  (117,5 dias) (Tabela 13).

A variação entre as concentrações de Li<sup>+</sup> resultante das amostras de folha, galho e serapilheira não foi considerada significante (p > 0,05), segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA).

#### **ÍON FLUORETO**

Em relação ao íon fluoreto, não foram encontrados dados na literatura sobre o metabolismo microbiano associado.

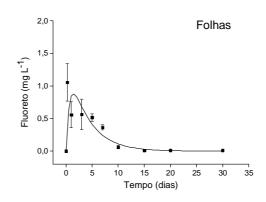
As concentrações médias do íon F, nas amostras de folhas, galhos e serapilheira, foram baixas (< 1,0558  $\pm$  0,2870 mg  $L^{-1}$ ). Este valor foi alcançado nas seis primeiras horas do experimento, nas amostras que continham folhas. Neste mesmo período, na serapilheira, também foi observado um leve aumento (0,0138  $\pm$  0,0037 mg  $L^{-1}$ ). Enquanto que nos galhos, as maiores concentrações médias (0,1149  $\pm$  0,1006 mg  $L^{-1}$ ) foram alcançadas no 3° dia do experimento (Figura 43).

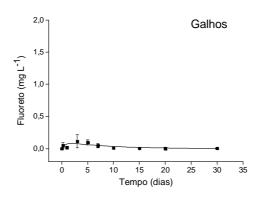
De acordo com a Figura 43, foi observada uma tendência à estabilização do íon fluoreto nas folhas a partir do 15° dia. Nos galhos e na serapilheira, não foram evidenciadas variações significantes nos dados, que se mantiveram estáveis durante todo o experimento.

A concentração inicial de fluoreto nas folhas (1,27 mg L<sup>-1</sup>) foi 12,7 vezes superior aos galhos e 127 vezes maior que a serapilheira. Os galhos (0,1 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 10 vezes mais elevados que a serapilheira (Tabela 14).

Tabela 14 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de fluoreto.

Íon/Recurso	A <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	$\begin{array}{c} k_1 \\ (dia^{\text{-}1}) \end{array}$	t <sub>1/2</sub> (dia)	k <sub>2</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Fluoreto						
Folhas	1,27	1,50	0,5	0,2627	2,6	0,51
Galhos	0,10	1,50	0,5	0,1193	5,8	0,55
Serapilheira	0,01	1,50	0,5	0,0124	55,9	0,01





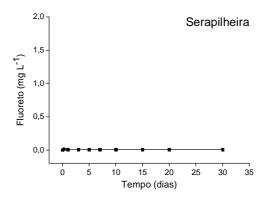


Figura 43 - Variação temporal das concentrações de fluoreto durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização ( $k_1 = 1,50$  dia  $^{-1}$ ) foram semelhantes entre os recursos vegetais, com um período de meia vida curto ( $t_{1/2} = 0,5$  dia). O coeficiente de consumo/assimilação nas incubações com folhas ( $k_2 = 0,2627$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 2,6$  dias) foi 2,20 vezes superiores às com galhos ( $t_{1/2} = 5,8$  dias) e 21,18 vezes superior as com serapilheira, que apresentou o tempo de meia vida mais alto (55,9 dias) entre os recursos vegetais (Tabela 14).

A variação das concentrações de fluoreto entre as amostras de folhas e galhos e serapilheira foram similares (p > 0.05). Entretanto, entre as amostras de folhas e serapilheira foi considerada significativamente diferente (p < 0.05).

### **ELEMENTO CLORO**

O elemento cloro é encontrado nas plantas como íon cloreto (Cl<sup>-</sup>), em concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup> no peso seco (EPSTEIN, 1972), sendo necessário para as reações de quebra da molécula de água da fotossíntese, pelas quais o oxigênio é produzido (TAIZ & ZEIGER, 2004), atuando em conjunção com algumas enzimas (EPSTEIN, *op. cit.*). Além disso, o cloro pode ser necessário para a divisão celular tanto em folhas quanto em raízes (HARLING *et al.*, 1997 *apud* TAIZ & ZEIGER, 2004). Nas plantas adaptadas às condições salinas, principalmente, o cloreto desempenha um papel importante, como um dos solutos que contribui para baixar o potencial osmótico celular e no equilíbrio iônico (EPSTEIN, *op. cit.*).

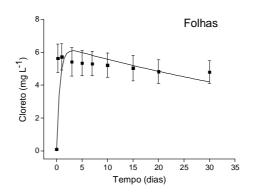
Estes íons são altamente solúveis e geralmente estão disponíveis no solo porque a água do mar é carregada pelo vento e distribuída pelo solo quando chove. A maioria das plantas geralmente absorve mais cloro do que o necessário para o seu funcionamento normal (TAIZ & ZEIGER, 2004).

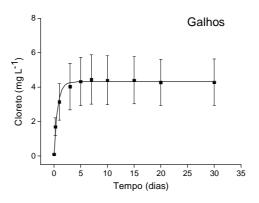
A partir da realização do experimento de decomposição anaeróbia, com o afogamento da biomassa vegetal, pôde-se observar a passagem do íon cloreto para o meio aquoso.

### **ÍON CLORETO**

Nas câmaras de decomposição contendo folhas, o íon Cl<sup>-</sup> apresentou concentrações médias que variaram de  $0,1023\pm0,0129$  mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) a  $5,7208\pm0,8023$  mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ ) a  $T_0$ 0 mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ 0 dia). Para o recurso galhos, o valor máximo atingido foi  $T_0$ 1 4,4489  $T_0$ 2 mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ 0 dia). Enquanto que na serapilheira foram observadas concentrações médias inferiores a  $T_0$ 3 mg L<sup>-1</sup> ( $T_0$ 0 dia) (Figura 44).

Na Figura 44, pôde-se observar uma tendência de estabilização a partir do 1 °dia do experimento para a serapilheira e 3°dia para os galhos.





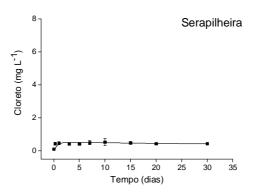


Figura 44 - Variação temporal das concentrações de cloreto durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

De acordo com a Tabela 15, após a parametrização do modelo de decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia, as amostras que continham as folhas (6,36 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram concentrações iniciais de Cl<sup>-</sup> 1,48 vezes superior aos galhos e 12 vezes maiores que a serapilheira. Os galhos (4,30 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 8,11 vezes superiores a serapilheira.

Os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização ( $k_1 = 1,50$  dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 0,5$  dia) foram semelhantes entre todos os recursos vegetais. O coeficiente de consumo/assimilação das folhas (0,0142 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 48,8$  dias) foi 1,84 vezes superior a serapilheira ( $t_{1/2} = 90$  dias). Os galhos não apresentaram coeficiente de consumo/assimilação (Tabela 15).

Tabela 15 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de cloreto.

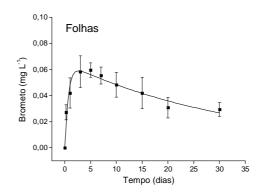
Íon/Recurso	$\begin{array}{c} A_0 \\ (mg~L^{\text{-}1}) \end{array}$	k <sub>1</sub> (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	$\begin{array}{c} k_2 \\ (dia^{\text{-}1}) \end{array}$	t <sub>1/2</sub> (dia)	r <sup>2</sup>
Cloreto						
Folhas	6,36	1,50	0,5	0,0142	48,8	0,37
Galhos	4,30	1,50	0,5	0	-	0,98
Serapilheira	0,53	1,50	0,5	0,0077	90,0	0,17

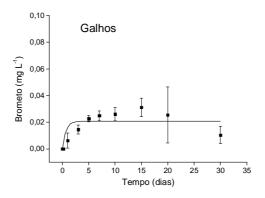
Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), a variação entre as concentrações médias de  $Cl^-$  resultante das amostras de folhas e galhos e galhos e serapilheira não foi considerada significante (p > 0,05). No entanto, a variação entre as amostras de folhas e serapilheira foi considerada extremamente diferente (p < 0,001).

### **ÍON BROMETO**

Em relação ao íon brometo, não foram encontrados dados na literatura sobre o metabolismo microbiano associado.

As concentrações médias do ânion Br nas folhas foram inferiores a  $0,0595 \pm 0,0055$  mg L-1 (5° dia). No recurso galhos, o íon Br apresentou valores abaixo do limite de detecção do método (8  $\mu$ g L-1) nas seis primeiras horas e atingiu valores máximos de  $0,0312 \pm 0,0070$  mg L-1 (15° dia). Na serapilheira, os valores inferiores a 8  $\mu$ g L-1 se estenderam durante as três primeiras amostragens ( $T_0$ , 6 hs e 1° dia), atingiu valores máximos de  $0,0071 \pm 0,0066$  mg L-1 (10° dia) e não foi mais detectado até o final do experimento (Figura 45).





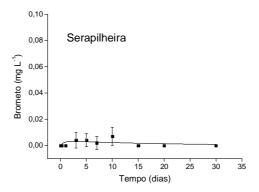


Figura 45 - Variação temporal das concentrações de brometo durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira.

De acordo com a Figura 45, nas folhas pôde-se observar um aumento das concentrações médias até o 5° dia e um posterior decréscimo. Nos galhos e na serapilheira, destacou-se a tendência a estabilização a partir do 3 °dia.

A Tabela 16 evidencia que a concentração inicial de brometo nas amostras de folhas (0,065 mg L<sup>-1</sup>) foi 3,09 vezes superior aos galhos e 5,90 vezes maior que o recurso serapilheira. Os galhos (0,021 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram valores 1,90 vezes mais elevados que a serapilheira.

De acordo com a Tabela 16, os coeficientes de lixiviação e/ou mineralização ( $k_1 = 1,50$  dia  $^{-1}$ ) foram semelhantes entre todos os recursos vegetais e apresentaram um período de meia vida muito curto: 0,5 dia. Os coeficientes de consumo/assimilação ( $k_2$ ) foram baixos, variando entre 0,0003 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 2310,5$  dias (galhos) e 0,0499 dia  $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 13,9$  dias (serapilheira).

Tabela 16 – Parametrização da decomposição (lixiviação/mineralização) anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, com base na concentração de brometo.

Íon/Recurso	$\begin{array}{c} A_0 \\ (mg~L^{\text{-}1}) \end{array}$	$k_1$ (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	$k_2$ (dia <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dia)	$\mathbf{r}^2$
Brometo						
Folhas	0,065	1,50	0,5	0,0297	23,3	0,95
Galhos	0,021	1,50	0,5	0,0003	2310,5	0,61
Serapilheira	0,011	1,50	0,5	0,0499	13,9	0,31

Segundo o teste de Kruskal-Wallis (não paramétrico ANOVA), a variação das concentrações de brometo entre as amostras de folhas e galhos e galhos e serapilheira foram similares (p > 0.05). Entretanto, entre as amostras de folhas e serapilheira foi considerada significativamente diferente (p < 0.001).

# CAPÍTULO 5.

## **CONCLUSÕES**

Os recursos vegetais (folhas, galhos, e serapilheira) devem ser considerados como substratos heterogêneos do ponto de vista estrutural (composição química), o que acarreta numa liberação diferenciada de compostos orgânicos e inorgânicos, de acordo com o teor desses compostos existente em suas estruturas.

O amônio e o fosfato são os principais produtos finais derivados do nitrogênio e do fósforo, respectivamente, durante a decomposição anaeróbia de folhas, galhos e serapilheira, realizada por bactérias heterotróficas, porque estes íons têm a liberação favorecida pelas condições de anoxia, não sendo consumidos em larga escala.

Nas primeiras horas do experimento, enquanto existiu oxigênio, parte do amônio, foi convertido em nitrito e nitrato que, após se estabelecerem às condições anaeróbias, foram reduzidos a  $N_2$  ou amonificados. Entretanto, a quantidade de amônio em solução pode ter sido subestimada, devido à adsorção a matéria particulada e coloidal.

Os íons acetato, cloreto (folhas), fluoreto (folhas), brometo (folhas), nitrato, sulfato (folhas e galhos), oxalato (folhas e galhos) e fosfato (folhas) parecem ter sido utilizados em rotas metabólicas, devido ao seu comportamento ao longo do experimento, caracterizado por um aumento gradual na fase inicial do processo de decomposição (até aproximadamente o 3º dia) e um posterior decréscimo nas suas concentrações.

Os íons lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, amônio, fluoreto (galhos e serapilheira), cloreto (galhos e serapilheira), brometo (galhos e serapilheira), sulfato (serapilheira), oxalato (serapilheira) e fosfato (galhos e serapilheira) foram pouco consumidos, apesar de muitos desempenharem funções importantes nas bactérias.

A concentração de COD e dos íons derivados do carbono (acetato e oxalato), nas folhas, está intimamente relacionada à proporção de carbono lábil existente neste órgão frente ao caráter mais refratário da serapilheira e dos galhos.

A avaliação dos íons sulfato e acetato sugere a ocorrência da metanogênese a partir dos dias 15 e 20 (folhas e galhos). As amostragens devem ser intensificadas, entre os dias 15 e 30, para a determinação mais precisa deste processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLAN, J.D. **Stream ecology: structure and function of running waters**. London: Chapman & Hall, 1995. 388 p.

AMON, R. M. W.; BENNER, R. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. **Limnol. Oceanogr.**, v. 41, n. l, p. 41-51, 1996.

ANTONIO, R.M. Estimativa da capacidade heterotrófica do Lago Infernão (Estação Ecológica de Jataí, SP). 1996. 82 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

ANTONIO, R M; BIANCHINI Jr., I. Methodological tests of a heterotrophy index for aquatic ecosystems. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 63, n. 3, p. 373-380, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Tradução de Maria Angeles Lobo Lécio & Luiz Carlos Marques Carreira. 2nd ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p. ISBN 85-363-0002-7.

BERG, B. Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soil. **Forestry Ecology Management**, v.133, p.13-22, 2000.

BHAT, M. K.; HAZLEWOOD, G. P. Enzymology and other characteristics of cellulases and xylanases. In: BEDFORD, M.; PARTRIDGE, G. (Ed.). **Enzymes in Farm Animal Nutrition**. *CABI Publishing*, *Oxon*, 2001. p. 11.

BIANCHINI Jr., I. **Estudos dos processos de humificação de** *Nymphoides indica* (**L.) O. Kuntze.** 1985. 285 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

BIANCHINI Jr., I. The degradation process of organic matter in reservoirs. In: ROSA, L. P.; SANTOS, M. A. (Ed.). **Hydropower Plants and Greenhouse Gas Emissions**. Rio de Janeiro: COPPE Report/Editora Tecnologia, 1997. v.1, p. 1-27.

BIANCHINI Jr., I.; GIANOTTI, E. P.; CUNHA, M. B.; SILVA, E. L. Degradação anaeróbia de macrófitas aquáticas: metanogênese. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES, 7., 1998, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: DEQ. UFU, 1998. 1-CDROM.

BIANCHINI Jr., I. A decomposição da vegetação e o consumo de oxigênio nos reservatórios: implicações ecológicas. In: RAOUL, H. (Ed.). **Ecologia de Reservatórios: Estrutura, Função e Aspectos Sociais.** Botucatu: FAPESP/FUNDBIO, 1999a, cap. 21, p. 627-650.

BIANCHINI Jr., I. Aspectos do processo de decomposição nos ecossistemas aquáticos continentais. In: POMPÊO, M. L. M. (Org.). **Perspectivas da Limnologia no Brasil**. 1 ed. São Luís: Gráfica e Editora União, 1999b, cap. 2, p. 21-43.

BIANCHINI Jr., I. Decomposição de macrófitas aquáticas da lagoa do Infernão: o estado da arte. In: SANTOS, J. E.; PIRES, J. S. R. (Ed.). **Estudos integrados em ecossistemas - Estação Ecológica de Jataí**. São Carlos: RiMa, 2000. vol. 2, p. 613-629.

BIANCHINI Jr., I. Modelos de crescimento e decomposição de macrófitas aquáticas. In: THOMAZ, S. M.; BINI, L. M.. (Org.). **Ecologia e Manejo de Macrófitas Aquáticas**. Maringá: Eduem, 2003, cap. 4, p. 85-126.

BIANCHINI Jr., I.; CUNHA-SANTINO, M B. The decomposition of drowned biomass during filling of reservoirs. In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. (Org.). **Global warming and hydroelectric reservoirs.** 1 ed. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ - Eletrobrás, 2005, v. 1, p. 55-66.

BIANCHINI Jr., I.; CUNHA-SANTINO, M. B. Laboratório de Ensaios Cinéticos. **Relatório** de Atividades 9. Projeto P&D – Sistema de simulação da incorporação de biomassa durante o enchimento de compartimentos de reservatórios, Rio de Janeiro, 2007. (Em preparação).

BITAR, A.L.; BIANCHINI Jr., I. 1994. Efeito do teor de matéria orgânica dissolvida sobre as taxas de seu processo de mineralização. In: **Anais do I Seminário de Qualidade de Águas Continentais no MERCOSUL**. Porto Alegre, ABRH nº 2. p. 311-329.

BITAR, A.L.; ANTONIO, R M.; BIANCHINI Jr., I. Degradação anaeróbia de folhas, galhos, cascas e serapilheira. **Acta Limnologica Brasiliensis**, v. 14, n. 2, p. 17-26, 2002.

BOHRER, C. B. de A. O Manejo de Florestas Tropicais e o Desenvolvimento Sustentável no Brasil. In: PPGEO-UFF (Org.) **Territórios**. Niterói: Prog. Pós-Grad. Geografia-UFF, 2002, p. 231-256.

BOHRER, C. B. Núcleo de Estudos Florestais. **Relatório de Atividades 8. Projeto P&D** – **Sistema de simulação da incorporação de biomassa durante o enchimento de compartimentos de reservatórios**, Rio de Janeiro, 2006. p. 108-132.

BOHRER, C. B. de A.; BARROS, F. A de. Proteção e restauração da área do entorno do parque estadual dos três picos. **Relatório Final – Projeto CEPF-REBRAF**, Nova Friburgo, 2006. 46 p.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L. DE; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N. & EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo, Prentice Hall, 2002. 305 p. ISBN 85-87918-05-2.

BRANCO, S.M. & ROCHA, A.A. **Poluição, proteção e usos múltiplos de represas.** São Paulo, Editora Edgar Blücher, 1977. 185 p.

BRANCO, S.M. Limpeza prévia de reservatórios de acumulação: Estudo conceitual. Revista DAE, São Paulo, v.31, n. 82, p. 38-47, 1971.

BRASIL. Lei nº 3824, 23 de novembro de 1960. Dispõe sobre a limpeza das bacias hidráulicas dos açudes, represas ou lagos artificiais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 1960.

BRASIL. Observações meteorológicas – Mod. D.M.A. – 1.110, período de 1931 a 1970. **DNMET**, Brasília, DF, 1970.

BRASIL. Constituição (1988). Artigo nº 225 inciso IV. Dispõe sobre a instalação de obra ou atividade potencialmente causadora de significativa degradação do meio ambiente e a exigência de estudo prévio de impacto ambiental, a que se dará publicidade. **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Senado, 1988.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) — Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2005.

BREZONIK, P. L. Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems. Boca Raton:Lewis Publishers, 1994. 754p.

BRINSON, M. M.; LUGO, A. E.; BROWN, S. Primary productivity, decomposition and consumer activity in freshwater wetlands. **Annu. Rev. Ecol. Syst.**, v. 12, p. 123-161, 1981.

CALIJURI, M.C. A comunidade fitoplanctônica em um reservatório tropical (Barra Bonita, SP). 1999. 211 p. Tese (Livre-Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

CARPENTER, S. R. Enrichment of Lake Wingra, Wisconsin, by submerged macrophyte decay. **Ecology**, v. 61, p. 1145-1155, 1980.

COLLANDER, R. Selective absorption of cations by higher plants. **Plant Physiol.**, v. 16, n. 4, p. 691-720, 1941.

CORREIA, M.E.F.; ANDRADE, A.G. Formação de serapilheira e ciclagem de nutrientes. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.) **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1999. p. 197-226.

COSGROVE, D. J. Assembly and enlargement of the primary cell wall in plants. **Annu. Rev. Cell. Dev. Biol.**, v. 13, p. 171-201, 1997.

CUNHA, M. B. **Mineralização de Compostos Húmicos da Lagoa do Infernão.** 1999. 151 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI Jr., I. Decomposição aeróbia e anaeróbia de *Salvinia auriculata* da lagoa do Infernão. In: SANTOS, J. E.; PIRES, J. S. R. (Ed.). **Estudos integrados em ecossistemas** - Estação Ecológica de Jataí. São Carlos: RiMa, 2000. vol. 2, p. 631-643.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI Jr., I. Estequiometria da decomposição aeróbia de galhos, cascas serapilheira e folhas. In: ESPÍNDOLA, E. L. G. (Org.). **Recursos Hidroenergéticos: usos, impactos e planejamento integrado**. 1 ed. São Carlos: Rima, 2002, v. 1, p. 43-56.

CUNHA-SANTINO, M. B. Atividade enzimática, cinética e modelagem matemática da decmposição de *Utricularia breviscapa* da lagoa do Óleo (estação Ecológica de Jataí, Luiz Antônio - SP). 2003. 140 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

DEOBALD, L. A.; CRAWFORD, D. L. Lignocellulose biodegradation. In: HURST, C. J.; KNUDSEN, G. R.; STETZENBACH, L. D. & WALTER, M. V. (Ed). **Manual of Environmental Microbiology.** Washington: ASM Press, p. 730-737. 1997.

DERÍSIO, J.C. **Introdução ao controle da poluição ambiental.** 2 ed. São Paulo: Signus Editora, 2000. 164 p.

DE FILIPPO, R. Impactos Ambientais Sobre os Ecossistemas Aquáticos. **Informe Agropecuário**, v. 21, n. 202, p. 45-53, 2000.

EFMA. **Understanding nitrogen and its use in agriculture**. 64 p. 2002. Disponível em <a href="http://www.efma.org/publications">http://www.efma.org/publications</a>>. Acesso em 12 de dezembro 2006.

EPSTEIN, E. Mineral Nutrition in Plants. New York: John Wiley & Sons, 1972. 344 p.

ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1998. 602 p. ISBN 85-7193-008-2.

FARJALLA, V. F.; AMADO, A. M.; LAQUE, T.; FARIA, B. M. de; ESTEVES, F. A. Estado da Arte e Perspectivas do Estudo das Bactérias Planctônicas nas Lagoas da Restinga de Jurubatiba. In: ROCHA, C. F. D. da; ESTEVES, F. A.; SCARANO, F. R. (Org.). **Pesquisa Ecológica de Longa Duração na Restinga de Jurubatiba: Ecologia, História Natural e Conservação.** Rio de Janeiro, 2004, v. 1, p. 255-272.

FERRY, J. G. Minireview – Methane from acetate. **Journal of Bacteriology**, v. 174, n. 17, p. 5489-5495, 1992.

FUREY, A.; CROWLEY, J.; HAMILTON, B.; LEHANE, M.; JAMES, K. J. Strategies to avoid the mis-identification of anatoxin-a using mass spectrometry in the forensic investigation of acute neurotoxic poisoning. **Journal of Chromatography A**, n. 1082, p. 91–97, 2005.

GAMA-RODRIGUES, A.C.; BARROS, N.F. Ciclagem de nutrientes em floresta natural e em plantios de eucalipto e de dandá no sudeste da Bahia, Brasil. **Revista Árvore**, v. 26, n. 2, p.193-207, 2002.

GARSON, C. E. Water quality in hydroelectric projects: considerations for planning in tropical forest regions. **The World Bank Tech. Pap.**, v. 20, p. 1-33, 1984.

GIORGIO, P. A.; COLE, J. J. Bacterial Growth Efficiency in Natural Aquatic Systems. **Annu. Rev. Ecol. Syst.**, v. 29, p. 503 – 541, 1998.

GOLDSTEIN, I. S. Organic Chemical from Biomass. Boca Raton: CRC Press, 1981. 310 p.

GOTTSCHALK, G. **Bacterial metabolism**. 2 ed. New York: Springer,1986. 380 p. ISBN 03-8796-153-4.

HAFNER, S. D.; GROFFMAN, P. M.; MITCHELL, M. J. Leaching of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, and other solutes from coarse woody debris and litter in a mixed forest in New York State. **Biogeochemistry**, v. 74, n. 2, 2005.

HÄSE, C. C.; FEDOROVA, N, D.; GALPERIN, M. Y.; DIBROV, P. A. Sodium Ion Cycle in Bacterial Pathogens: Evidence from Cross-Genome Comparisons. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 65, n. 3, p. 353–370, 2001.

HOBBIE, J. E.; TRAAEN, T.; RUBLEE, P.; REED, J. P.; MILLER, M. C.; FENCHEL, T. Decomposers, Bacteria, and Microbenthos. In: HOBBIE, J. E. (Ed). Limnology of tundra ponds, Barrow, Alaska. Stroudsburg: Dowden, Hutchinson & Ross, 1980. p. 340–387.

JOHNSTON, A.E. **Understanding potassium and its use in agriculture**. Belgicum: European Fertilizer Manufacturers' Association, 1998. 40 p.

KENT, N. L. Absorption, Translocation And Ultimate Fate Of Lithium In The Wheat Plant. **New Phytologist,** v. 40, n. 4, p. 291–298, 1941.

KOK, C. J.; VAN DER VELDE, G. The influence of selected water quality parameters on the decay rate and exoenzymatic activity of detritus of Nymphaea alba L. floating leaf blades in laboratory experiments. **Oecologia**, v. 88, p. 311-316, 1991.

KOSOLAPOV, D. B.; ROGOZIN, D. Y.; GLADCHENKO, I. A.; KOPYLOV, A. I.; ZAKHAROVA, E. E. Microbial sulfate reduction in a brackish meromictic steppe lake. **Aquatic Ecology**, v. 37, p. 215-226, 2003.

LUNA, A.S. **Química Analítica Ambiental**. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2003. 164 p. ISBN 85-7511-041-1.

MACPHAIL, R.C. & JAREMA, K.A. Prospects on behavioral studies of marine and freshwater toxins. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 27, p. 695-699, 2005.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J. M; PARKER, J. **Brock Biology of microorganisms.** 8 th edition. New Jersey: Prentice Hall International, 1997. 986p. ISBN 0-13-571225-4.

MALHERBE, S.; CLOETE, T. E. Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. **Reviews in Environmental Science & BioTechnology**, v. 1, p. 105-114, 2002.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000. 898 p. ISBN 1-56670-492-8.

MARTIN, S. A. Nutrient Transport by Ruminal Bacteria: A Review. J. Anim. Sci., v. 72, p. 3019-3031.

MEYER, B. S.; ANDERSON, D.B.; BÖHNING, R. H.; FRATIANNE, D. G. **Introdução à Fisiologia Vegetal**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbernkian, 1973. 565 p.

MODESTO, Z. M. M. & SIQUEIRA, N. J. B. **Botânica**. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária Ltda., 1981. 277 p.

MφLLER, J.; MILLER, M.; KJφLLER, A. Fungal-bacterial interaction on beech leaves: influence on decomposition and dissolved organic carbon quality. **Soil Biology Biochemistry**, v. 31, p. 367-374, 1999.

MUN, H. T.; NAMGUNG, J.; KIM, J. H. Decay rate and changes of nutrients during decomposition of *Zizania latifolia*. **Korean Journal of Ecology**, v. 24, n. 2, p. 81-85, 2001.

NETO, F. R. A.; NUNES, D. S. E. S. Cromatografia - princípios básicos e técnicas afins. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda., 2003. v. 1. 188 p. ISBN 85-7193-086-4. NYKVIST, N. Leaching and decomposition of water-soluble organic substances from different types of leaf and needle litter. **Studia Forestalia Suecica**, v. 3, p. 3-39, 1963.

O'CONNELL, A.M. Nutrient dynamics in decomposing litter in karri (Eucalyptus diversicolor F. Muell.) forests of South Western Australia. **Journal of Ecology**, v. 76, p. 1186-1203, 1988.

OLIVEIRA, R. B de; GODOY, S. A. P. de; COSTA, F. B. **Plantas tóxicas. Conhecimento e prevenção de acidentes**. Ribeirão Preto: Holos Editora Ltda., 2003. 64 p.

PELCZAR Jr, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R.; EDWARDS, D. D.; PELCZAR, M. F. **Microbilogia: conceitos e aplicações**. São Paulo: Makron Books do Brasil Editora Ltda., 1996. p. 306-336

POLUNIN, N. V. C. The decomposition of emergent macrophytes in fresh water. **Adv. Ecol. Res.**, v. 14, p. 115-166,1984.

POMBO, S A.; KLEIKEMPER, J.; SCHROTH, M. H., ZEYER, J. Field-scale isotopic labeling of phospholipid fatty acids from acetate-degrading sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 51, p. 197–207, 2005.

PRADO, R.B. Influência do uso e ocupação do solo na qualidade de água: estudo no médio Rio Pardo – SP (período de 1985 a 1997). 1999. 209 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PRADO, R.B. Geotecnologias aplicadas à analise espaço-temporal do uso e cobertura da terra e qualidade de água do Reservatório de Barra Bonita, SP, como suporte a Gestão de Recursos Hídricos. 2004. 172 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING; W.T. & FLANNERY, B. P. Numerical recipes in C: the art of scientific computing. New York: Cambridge Univ. Press, 1993. 994 p.

RADAMBRASIL. Levantamento de recursos raturais. rolhas SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória. v. 32., **Projeto RADAMBRASIL**, Rio de Janeiro, 1983. p. 576-582.

RICE, D.L. & TENORE, K.R. 1981. Dynamics of carbon and nitrogen during the decomposition of detritus derived from estuarine macrophytes. **Estuar. Costal Shelf Sci.**, v. 13, p. 681-690.

SCHLEGEL, H. G. Microbiologia General. Barcelona: Omega, 1975. 448 p.

SEGERS, R. Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. **Biogeochemistry**, v. 41, p. 23-51, 1998.

SMITH, K. F.; SIMPSON, R. J.; ORAM, R. N.; LOWE, K. F.; KELLY, K. B.; EVANS, P. M. & HUMPHREYS, M. O. Seasonal variation in the herbage yield and nutritive value of perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) cultivars with high or normal herbage water-soluble carbohydrate concentrations grown in three contrasting Australian diary environments. **Aust J Exp Agric**, v. 38, p. 821-830, 1998.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND J. J. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 863 p. ISBN 0-471-03822-9.

SOARES, C. B. P. Modelagem e Simulação de Sistemas Aquáticos em Ambiente de Geoprocessamento. 2003. 200 p. Tese (Doutorado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOTERO-SANTOS, R.B.; SOUSA-SILVA, C. R.; VERANI, N.F.; NONAKA, K.; ROCHA, O. Toxicity of a cyanobacteria bloom in Barra Bonita Reservoir (Middle Tiete River, São Paulo, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety,** v. 64, p. 163-170, 2005.

SPERLING, E.V. Qualidade da água em atividades de mineração. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V. (Ed). **Recuperação de áreas degradadas.** 1998. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

STEWART, W.D.P.; HAYSTEAD, A.; PEARSON, H.W. Nitrogenase activity in heterocystis of blue-green algae. **Nature**, n. 224, p. 226-228, 1969.

STRAUSS, E. A.; LAMBERTI, G. A. Effect of dissolved organic carbon quality on microbial decomposition and nitrification rates in stream sediments. **Freshwater Biology,** n. 47, p. 65-74, 2002.

SWIFT, M.J., HEAL, D.W. & ANDERSON, J.M. Studies in Ecology: decomposition in terrestrial ecosystems. Oxford: Blackwell, 1979. 371p.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed Editora AS., 2004. 719 p. ISBN 0-87893-823-0.

THURMAN, E. M. **Organic geochemistry of natural waters**. Netherlands:Nijhoff/Junk Po., 1985. 497p.

TOR, J. M.; AMEND, J. P.; LOVLEY, D. R. Metabolism of organic compounds in anaerobic, hydrothermal sulphate-reducing marine sediments. **Environmental Microbiology**, v. 5, n. 7, p. 583–591, 2003.

TOURATIER, F.; LEGANDRE, L.; VÉZIMA, A. Model of bacterial growth influenced by substrate C:N ratio and concentration. **Aquat. Microb. Ecol.**, v. 19, p. 105-118, 1999.

TSURUTA, T. Removal and recovery of lithium using various micoorganism. **Journal of Bioscience and Bioengeneering,** v. 100, n. 5, p. 562-566, 2005.

TUNDISI, J. G. Represas artificiais: perspectivas para o controle e manejo da qualidade da água para usos múltiplos. In: **Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos**, 6., 1985, **Anais...**, v. 4, p. 38-59.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURATUNDISI, T.; ROCHA, O. . Ecossistemas de águas interiores. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Org.). **Águas Doces no Brasil**. Rio de Janeiro: Academia Bras. Ciências / Inst. de Estudos Avançados - USP, 1999, v. 1, p. 153-192.

VOLLENWEIDER, R.A. & KEREKES, J.J. **Background and summary results of the OECD.** Cooperative Program on Eutrophication. 1981.

VRBA, J.; CALLIERI, C.; BITTL, T.; ŠIMEK, K.; BERTONI, R.; FILANDR, P.,; HARTMAN, P.; HEJZLAR, J.; MACEK, M.; NEDOMA, J. Are bacteria the major producers of extracellular glycolytic enzymes in aquatic environments? **Internat. Rev. Hydrobiol.**, v. 89, n. 1, p. 102 – 117, 2004.

WARD, A. K.; JOHNSON, M. D. Heterotrophic microorganisms. In: HAUER, F. R. & LAMBERTI, G. A (eds). **Methods in stream ecology**. San Diego: Academic Press, 1996, cap. 12, p. 233-268.

WETZEL, R. G. **Limnología**. Barcelona, Ediciones Omega S.A., 1981. 679 p. ISBN: 84-282-0601-5.

WETZEL, R. G. Detritus, macrophytes and nutrient cycling in lakes. **Memorie dell Instituto Italiano di Idrobiologia Dott Marco de Marchi**, Pollanza, v. 47, p. 233-249, 1990.

WETZEL, R. G. Death, detritus and energy flow in aquatic ecosystems. **Fresh. Biol.**, v. 33, p. 83-89, 1995.

ZINDER, S. H. Physiological ecology of methanogens. In: FERRY, J. G. (ed). **Methanogenesis - Ecology, Physiology, Biochemistry & Genetics**. New York: Chapman & Hall, 1993. cap.3, p. 128-206. ISBN 0-412-03531.