



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CLECIANA DO ROSÁRIO SANTOS**

**IMPACTO ANTROPOGÊNICO AO APORTE DE  
FÓSFORO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE**

***ANTHROPOGENIC IMPACT ON PHOSPHORUS INPUT IN  
SURFACE SEDIMENTS OF THE SERGIPE RIVER  
HYDROGRAPHIC BASIN***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CLECIANA DO ROSÁRIO SANTOS**

**IMPACTO ANTROPOGÊNICO AO APORTE DE  
FÓSFORO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientadora: Profa. Dra. Elisângela de Andrade Passos**

***ANTHROPOGENIC IMPACT ON PHOSPHORUS INPUT IN  
SURFACE SEDIMENTS OF THE SERGIPE RIVER  
HYDROGRAPHIC BASIN***

*Master's thesis submitted to the Post-Graduate Program in Chemistry, at the Federal University of Sergipe, to obtain the title of Master in Chemistry.*





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQ



### FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Cleciana do Rosário Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 24/02/2023.

*Elisangela de Andrade Passos*

---

Prof.ª Dr.ª Elisangela de Andrade Passos  
Departamento de Química - UFS

*Flaviana Cardoso Damasceno*

---

Prof.ª Dr.ª Flaviana Cardoso Damasceno  
Departamento de Química - UFS

*Carlos Alexandre Borges Garcia*

---

Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia  
Departamento de Química - UFS

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S237i Santos, Cleciana do Rosário

Impacto antropogênico ao aporte de fósforo em sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do Rio Sergipe / Anderson Alex Conceição Alves ; orientadora Elisangela de Andrade Passos - São Cristóvão, 2023.

81 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Sedimentos fluviais. 2. Fosfatos. 3. Análise multivariada. Passos, Elisangela de Andrade orient. II. Título.

CDU 543 (813.7)

## RESUMO

O fósforo é fundamental para garantir o estado trófico de ambientes aquáticos. Este pode ser derivado de fontes naturais ou antropogênicas e sua elevada concentração pode ser prejudicial e gerar impactos ao ecossistema. Neste contexto, faz-se necessário o controle da concentração de fósforo em ambientes aquáticos. Este trabalho tem como principal objetivo determinar e avaliar a concentração de fósforo em sedimentos superficiais de dezenove pontos, distribuídos na bacia hidrográfica do Rio Sergipe. Para tanto, a metodologia utilizada foi o protocolo *Standards Measurements and Testing* (SMT), método adaptado por Williams e colaboradores. Além disso, foi analisado a eficiência do método analítico através do limite de detecção (LoD) e o limite de quantificação (LoQ), que variaram entre 0,80 e 1,13  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 2,60 e 3,24  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. O método analítico mostrou-se eficiente, já que a concordância entre o material de referência certificado se apresentou entre 98 e 105%. As médias das concentrações de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$ ,  $P_{NAP}$ , Fe, Al e MO foram, 162,50, 100,27, 53,84, 58,78, 34,70, 1,61, 5,31 e 1,04 respectivamente. As maiores concentrações de fósforo total foram averiguadas nos pontos P01, P09 e P10. Já os pontos P16, P17 e P18 apresentaram os menores valores de fósforo total. Vale ressaltar que, a Resolução do CONAMA 454/2012 estabelece limite máximo de fósforo permitido para material dragado de 2000 mg/kg para  $P_T$ . Através da análise de componentes principais (PCA) e Agrupamento hierárquico (HCA), foi possível observar que, os pontos amostrais com maiores concentrações de fósforo apresentam-se mais bem agrupados na PC1 e os demais pontos, apresentaram maiores dispersões. Desta forma, os pontos P01, P09 e P10 apresentaram indicativo de áreas com intensa exploração agrícola e industrial, corroborando para as maiores concentrações de fósforo, e os pontos P16, P17 e P18 pode estar relacionado a origem natural de fósforo em sedimentos.

**Palavras-chave:** Sedimento, Fracionamento químico, Fosfato, Análise multivariada, UV-Vis.

## ABSTRACT

*Phosphorus is essential to ensure the trophic state of aquatic environments. This can be derived from natural or anthropogenic sources and its high concentration can be harmful and generate impacts on the ecosystem. In this context, it is necessary to control the concentration of phosphorus in aquatic environments. The main objective of this work is to determine and evaluate the concentration of phosphorus in surface sediments from nineteen points distributed in the hydrographic basin of the Sergipe River. For this, the methodology used was the Standards Measurements and Testing (SMT) protocol, a method adapted by Williams et al. In addition, the efficiency of the analytical method was analyzed through the limit of detection (LoD) and the limit of quantification (LoQ), which varied between 0.80 and 1.13  $\mu\text{g g}^{-1}$ , and 2.60 and 3.24  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectively. The analytical method proved to be efficient since the agreement between certified reference material was between 98 and 105%. The mean concentrations of  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$ ,  $P_{NAP}$ , Fe, Al and MO were 162.50, 100.27, 53.84, 58.78, 34.70, 1.61, 5.31 and 1.04, respectively. The highest concentrations of total phosphorus were found in points P01, P09 and P10. Points P16, P17, and P18 presented the lowest values of total phosphorus. It is worth mentioning that the CONAMA Resolution 454/2012 establishes a maximum limit of phosphorus allowed for dredged material of 2000 mg/kg for  $P_T$ . Through the principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering (HCA), it was possible to observe that the sample points with higher concentrations of phosphorus are better grouped in PC1 and the other points showed greater dispersion. Thus, the points P01, P09 and P10 showed indicative of areas with intense agricultural and industrial exploitation, corroborating for the higher concentrations of phosphorus, and the points P16, P17 and P18 may be related to the natural origin of phosphorus in sediments.*

**Keywords:** *Sediment, Chemical fractionation, Phosphate, Multivariate analysis, UV-Vis.*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	<b>Ecosistema aquático: Ênfase no de água doce</b>	<b>3</b>
1.2	<b>Sedimentos: perspectivas gerais</b>	<b>4</b>
1.3	<b>Dinâmica do fósforo na natureza</b>	<b>7</b>
1.4	<b>Retenção e liberação de fósforo em sedimentos</b>	<b>12</b>
1.5	<b>Eutrofização</b>	<b>13</b>
1.5.1	Níveis de trofia	14
1.5.2	Eutrofização antrópica	15
1.5.3	Eutrofização natural	16
1.6	<b>Métodos analíticos de fracionamento químico de fósforo</b>	<b>16</b>
1.7	<b>Técnicas analíticas de quantificação de fósforo</b>	<b>20</b>
1.8	<b>Análise quimiométrica</b>	<b>22</b>
1.8.1	Análise multivariada de dados	23
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>26</b>
2.1	<b>Objetivo Geral</b>	<b>26</b>
2.2	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>27</b>
3.1	<b>Área de estudo</b>	<b>27</b>
3.2	<b>Caracterização dos locais de coleta e interferências antropogênicas</b>	<b>30</b>
3.3	<b>Amostragem</b>	<b>32</b>
3.4	<b>Preparo de Amostra</b>	<b>32</b>
3.5	<b>Equipamentos</b>	<b>33</b>
3.6	<b>Reagentes e soluções</b>	<b>33</b>
3.7	<b>Fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico em sedimentos</b>	<b>34</b>
3.7.1	Fósforo total ( $P_T$ )	34
3.7.2	Fósforo inorgânico ( $P_i$ )	34
3.7.3	Fósforo orgânico ( $P_o$ )	35
3.8	<b>Fracionamento de fósforo não apatítico (<math>P_{NAP}</math>) e apatítico (<math>P_{AP}</math>)</b>	<b>37</b>
3.8.1	Fósforo não apatítico ( $P_{NAP}$ ):	37
3.8.2	Fósforo apatítico ( $P_{AP}$ ):	37
3.9	<b>Determinação das concentrações de fósforo</b>	<b>39</b>

3.10 Extração e determinação de Al, Fe e material orgânico .....	39
3.11 Eficiência do método .....	40
3.12 Análise estatística.....	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
4.1 Eficiência do método analítico.....	42
4.2 Determinação das concentrações de fósforo total, inorgânico, orgânico, apatítico e não apatítico .....	43
4.3 Determinação das concentrações de Fe, Al e matéria orgânica.....	51
4.4 Análise de correlação de <i>Spearman</i> .....	53
4.5 Análise multivariada de dados.....	54
4.5.1 Análise de componentes principais (PCA) .....	55
4.5.2 Análise de agrupamento hierárquico (HCA).....	57
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>59</b>
<b>6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO .....</b>	<b>60</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>61</b>



*Dedico este trabalho, aos meus pais, João Batista e Maria das Dores. Ao meu esposo Leonel, por caminhar junto a mim e me apoiar em tudo. Aos meus irmãos, Ana Lúcia e Clécio Martinho. Amo muito vocês!!*

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar forças e coragem para chegar até aqui.

Aos meus pais, João Batista e Maria das Dores, por sempre primarem a minha educação, por serem meus maiores exemplos de coragem, determinação, força e honestidade. Obrigada por estarem sempre ao meu lado!

Ao meu esposo, Leonel por me dar forças e acreditar em mim. Nos momentos mais difíceis você acreditou no meu potencial até mais do que eu mesma. Obrigada pela presença, amor, e por compartilhar dos meus sonhos.

Aos meus irmãos Ana Lúcia e Clécio Martinho pelo apoio, companheirismo, e por estarem sempre dispostos a me ajudar e incentivar, em todas as minhas escolhas. Obrigada por serem presenças constante na minha vida! À minha cunhada, Regina Rosário obrigada pelo carinho, disponibilidade sempre que preciso, e por torcer por mim.

À minha Orientadora, Prof. Dra. Elisangela de Andrade pelas orientações, disponibilidade e por todos os conhecimentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Rennan Geovanny por todas as contribuições, sempre demonstrando muita sabedoria e humildade. Obrigada por ter acreditado em mim.

Aos Professores Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia e Dra. Flaviana Cardoso Damasceno, obrigada pelas valiosas contribuições neste trabalho.

Aos colegas, Deidyane, Roseane, Daniela e Mirele Sá, garota superespecial, que tive a honra de conhecer e compartilhar momentos de alegrias, e de muito “desespero” rsrs durante o mestrado. A Tarcísio Martins, por ter compartilhado dos seus conhecimentos estatísticos. Obrigada!

Aos colegas Thayná, Mércia. Aos técnicos Augusto, Silvânio e a Profa. Dra. Iramaia do laboratório de química ambiental (LQA). Obrigada pelos conhecimentos compartilhados, e pela prontidão nos momentos que precisei de ajuda no laboratório.

Ao Centro de Laboratório de Química Multiusuário (CLQM). Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico –CNPq pela concessão de bolsa de mestrado. A todos, obrigada!

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Origem dos sedimentos .....	7
<b>Figura 2:</b> Ciclo do fósforo na natureza .....	9
<b>Figura 3:</b> Estrutura química do fosfato .....	10
<b>Figura 4:</b> Estruturas química do tripolifosfato (a) e do dipolifosfato (b) .....	11
<b>Figura 5:</b> Estruturas química do fosfato monoéster (a) e diéster (b) .....	11
<b>Figura 6:</b> Pesquisa realizada na base de dados <i>Web of Science</i> no dia 19/05/2022 com as palavras chaves “ <i>fractionation or phosphorus or sediment or eutrophication or protocol SMT</i> ” .....	14
<b>Figura 7:</b> Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe (BHS) .....	28
<b>Figura 8:</b> Pontos de amostragem bacia hidrográfica do Rio Sergipe (BHS) ....	29
<b>Figura 9:</b> Etapas de fracionamento de $P_T$ , $P_I$ e $P_O$ utilizando o protocolo SMT, método adaptado de Willians <i>et al.</i> [78] .....	36
<b>Figura 10:</b> Etapas de fracionamento de fósforo não apatítico ( $P_{NAP}$ ) e apatítico ( $P_{AP}$ ) utilizando o protocolo SMT, método adaptado de Willians <i>et al.</i> [78] .....	38
<b>Figura 11:</b> Histograma de fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe .....	48
<b>Figura 12:</b> Histograma de concentração de $P_T$ e somatória das frações de $P_I$ e $P_O$ .....	48
<b>Figura 13:</b> Histograma de porcentagem de $P_O$ e $P_I$ presentes no teor de $P_T$ da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe .....	49
<b>Figura 14:</b> Histograma de concentrações das frações de $P_{AP}$ e $P_{NAP}$ dos sedimentos presentes na Bacia hidrográfica do Rio Sergipe.....	51
<b>Figura 15:</b> Histograma de somatória das concentrações $P_{NAP}$ e $P_{AP}$ comparada ao $P_I$ presentes nos sedimentos da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe .....	51
<b>Figura 16:</b> Gráfico de escores para os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2) para as variáveis determinadas nos sedimentos superficiais da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe.....	56

**Figura 17:** Dendrograma de HCA formado pela similaridade das distâncias euclidianas em relação aos pontos de amostragem da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe .....58

**Figura 18:** Dendrograma de HCA formado pela similaridade das distâncias euclidianas em relação as variáveis da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe.....58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Principais métodos de extração para o fracionamento de fósforo em sedimentos .....	17
<b>Tabela 2</b> – Caracterização dos municípios referentes aos pontos de amostragem .....	31
<b>Tabela 3</b> – Equipamentos utilizados para análises .....	33
<b>Tabela 4</b> – Resultados da análise de LoD e LoQ e porcentagem de concordância do material certificado BCR-684, utilizando o protocolo SMT .....	42
<b>Tabela 5</b> – Concentrações de fósforo total, orgânico e inorgânico e somatório das respectivas frações nos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe.....	44
<b>Tabela 6</b> – Concentrações de Fe, Al e MO dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe.....	52
<b>Tabela 7</b> – Matriz de correlação de <i>Spearman</i> entre os teores de $P_T$ , $P_I$ , $P_O$ , $P_{AP}$ , $P_{NAP}$ , Fe, Al e MO da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe.....	54
<b>Tabela 8</b> – Pesos das variáveis para os dois primeiros componentes principais.....	56

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica do inglês, <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> )
BCR –	Material de Referência Certificado do inglês, <i>Community Reference Office</i>
BHS –	Bacia Hidrográfica do Estado de Sergipe
CLQM –	Centro de Laboratórios de Química Multiusuários
%C <sub>M</sub> –	Porcentagem de concordância
CONAMA –	Conselho Nacional do Meio Ambiente
F AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GC1 –	Grupo de pequenas bacias de rios Costeiras 1
GC2 –	Grupo de pequenas bacias de rios Costeiras 2
GF AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
HCA –	Análise de agrupamento hierárquico do inglês, <i>Cluster Analysis</i>
ICP-MS –	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado do inglês, <i>Inductively coupled plasma-massa-spectrometry</i>
ICP OES –	Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Acoplado Indutivamente do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
LoD –	Limite de Detecção
LoQ –	Limite de Quantificação
LQA –	Laboratório de Química Ambiental
MRC –	Material de Referência Certificado
SERHMA –	Superintendência Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Sergipe
SMT –	Medições e Testes de Padrões <i>do inglês, Standards Measurements</i>

*and Testing*

- SQG – Sistema de diretrizes de qualidade de sedimentos do inglês, *Sediment quality guidelines system*
- USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos do inglês, *United States Environmental Protection Agency*
- UV-Vis – Espectrometria no ultravioleta visível do inglês, *Visible ultravioleta spectrometry*

## 1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são relevantes para a vida das pessoas e o desenvolvimento econômico, e estão intimamente relacionados a saúde e ao meio ambiente [1]. No entanto, as ações antropogênicas causadas principalmente pela ocupação desordenada do solo, o desmatamento, a atividade industrial e o descarte inadequado de efluentes domésticos, tornam-se preocupantes devido ao grande impacto ambiental [2];[3]. Ações como estas geram a biodisponibilidade de elementos químicos nos rios, e conseqüentemente prejuízos ao ecossistema [4];[5].

Um ecossistema é definido como um sistema biológico composto por todos os organismos encontrados em um ambiente físico particular, interagindo com ele e entre si [6]. Dentre os ecossistemas, destaca-se o aquático, este possui grande exposição a poluentes que pode afetar a sobrevivência dos organismos que ali vivem. Neste contexto encontra-se o fósforo, que apesar de ser um nutriente fundamental, em elevadas concentrações é um dos poluentes mais dinâmicos, com importância global nos estudos sedimentares de rios, e pode dificultar a melhoria da qualidade da água, e conseqüentemente das espécies aquáticas [7]. Um dos principais problemas causados pela elevada concentração de fósforo na água/sedimento, é a eutrofização.

Os sedimentos são resultantes de processos contínuos de intemperismo e erosão de minerais e rochas, e funcionam como depósito de nutrientes orgânicos e inorgânicos, sendo um “sumidouro” de fósforo durante o transporte da terra para a água [8];[7]. Sendo assim, os sedimentos requerem atenção especial porque apresentam concentrações mais elevadas de contaminantes do que a coluna d’água [9].

Para Fang *et al.* (2017) e [10] Schindler *et al.* (2016) [11] a eutrofização é um problema mundial, gerado por uma descarga excessiva de fósforo em corpos d’água, causada por ações antropogênicas, que cria um surto de cianobactérias, deterioração da qualidade da água e conseqüentemente dos sedimentos. Desta forma, faz-se necessário entender os efeitos causados por excesso deste nutriente presente nos sedimentos. A troca de fósforo na interface água/sedimento é um processo importante que afeta a biodisponibilidade e as concentrações de fósforo na água subjacente [12].



Muitos estudos realizados principalmente em países asiáticos, como China e Coreia do Norte, evidenciam que partindo do estado de combinação do fósforo, e para o entendimento quantitativo, faz-se necessário a separação das espécies em forma de frações [13]; [14]; [15]; [16]. Para isso, há uma diversidade de métodos analíticos utilizados para determinação e caracterização de fósforo em sedimentos [16], no entanto, o mais utilizado é o Medições e Testes de Padrões (*Standards Measurements and Testing*, SMT) Este método foi lançado pela comissão européia por meio de programas de padrões medições e testes [17], por apresentar um material de referência certificado de sedimentos (BCR-684).

Países norte-americanos estabelecem o sistema de diretrizes de qualidade dos sedimentos do inglês *the sediment quality guidelines system* (SQG) como ferramenta norteadora que busca avaliar os efeitos causados por elevadas concentrações de fósforo em ecossistemas aquáticos, e suas possíveis influências antropogênicas [18]. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 454/2012, estabelece diretrizes gerais e determina um limite máximo de fósforo permitido para destinação de materiais dragados [19].

Diante do exposto, o presente trabalho visa determinar o impacto causado pela ação antropogênica no aporte de fósforo total e seu fracionamento em sedimentos superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe. Espera-se com esse trabalho, conceber novos estudos e contribuir na criação de políticas públicas ambientais. Uma vez que, a Bacia hidrográfica investigada oferece diversos benefícios à sociedade e representa um elemento fundamental para o gerenciamento de recursos hídricos. Porém, sua capacidade de oferecer tais benefícios, depende diretamente das atividades antropogênicas.

Para este estudo foram determinadas as concentrações de fósforo ( $P_T$ ), fósforo inorgânico ( $P_I$ ), fósforo orgânico ( $P_O$ ), fósforo apatítico ( $P_{AP}$ ) e fósforo não apatítico ( $P_{NAP}$ ) utilizando a metodologia estabelecida pelo SMT. O teor de (P) nos extratos foi determinado por espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Os resultados serão instrumentos norteadores na criação de políticas públicas ambientais.

## 1.1 Ecossistema aquático: Ênfase no de água doce

Os ecossistemas aquáticos estão divididos em costeiros, oceânicos e continentais, e possuem como principais características, fatores bióticos e abióticos [20]. Logo, os fatores físicos e químicos determinam as condições ecológicas desse ambiente [21]. O ecossistema aquático, se comparado ao ecossistema terrestre, possui elevada taxa de produtividade primária e maior facilidade em reter nutrientes e substâncias em habitats diferentes. Desta forma, são fundamentais na produção de matéria orgânica, equilíbrio climático, ciclagem de nutrientes e purificação da água.

Nos ecossistemas, têm-se as bacias hidrográficas, classificadas como área de captação natural da água de precipitação que faz convergir o escoamento para um único ponto de saída. Também pode ser considerada um ente sistêmico onde se realiza os balanços de entrada proveniente da chuva, e saída de água através do exultório, permitindo que sejam delineadas bacias e sub-bacias, cujas interconexões se dão pelos sistemas hídricos [22].

O sistema aquático pode ser caracterizado como lântico, ou seja, águas paradas ou de baixo fluxo que permitem habitats aquáticos discretos em uma matriz terrestre. Também existe o sistema lótico, presentes nos rios, riachos e córregos, que se caracteriza por *habitats* contínuos ligados por fluxo unidirecional que se desloca da nascente à foz [23]. Este último sistema interage de forma significativa com as bacias hidrográficas, que podem possuir o fluxo de água constante, e receber grandes quantidades de materiais orgânicos e inorgânicos. A velocidade do fluxo d'água é um fator importante, pois controla o transporte desses materiais, advindos principalmente de atividades antropogênicas [24].

As atividades antropogênicas nas bacias hidrográficas perturbam o ambiente aquático em diferentes níveis, dependendo das características hidrodinâmicas e geomorfológicas [25];[26]. Os ecossistemas lânticos, podem ser mais suscetíveis as atividades antropogênicas por possuir menor fluxo de corrente d'água. Já os ambientes lóticos, responsáveis pela drenagem natural da bacia, são sensíveis em razão da natureza unidirecional de seu escoamento e da interação com a bacia, o que confere a eles o potencial de causar efeitos

negativos por uma grande extensão a jusante do aporte de poluentes, nos rios e bacias [27].

Os rios são considerados sistema abertos altamente influenciados por seus arredores e por perturbações abióticas que dependem de interações entre processos hidrológicos, biológicos e geomorfológicos [28]. Situação que soma as atividades antropogênicas, como, lançamento de efluentes domésticos e industriais, insumos do solo e descarte inadequado de lixos domésticos, afetam as funções ecológicas destes ambientes, causando perturbação em todo o ecossistema [29].

De forma individual, os rios respondem de maneiras diferentes aos impactos naturais e humanos de acordo com suas características de captação, embora tenda a acelerar o processo natural [30]. Os efeitos causados pelas fontes de poluição provocam alterações nas comunidades bentônicas, dessa maneira, ocorre uma redução na abundância e no número de espécies sensíveis, e um aumento de organismos tolerante a poluição [31].

A ciclagem dos nutrientes é uma dinâmica fundamental para garantir a existência da vida, no entanto, a complexidade, estrutura e função desses ambientes lóticos acarreta modificação no transporte de nutrientes para os sedimentos, na qualidade da água e na biota aquática [24]. Diante do exposto, pesquisas acerca da avaliação dos níveis de poluentes causado pela presença de fósforo em sedimentos possibilitarão maiores ações ambientais frente aos recursos hídricos.

## **1.2 Sedimentos: perspectivas gerais**

Sedimento é o material suspenso ou depositado nos sistemas aquáticos, composto por partículas orgânicas e inorgânicas em diferentes estágios de decomposição, como carbonatos, sulfatos, silicatos e argila. Este, pode ser proveniente da bacia hidrográfica ou gerado do próprio curso d'água. Os rios podem depositar, erodir ou transportar essas partículas ao longo do canal de escoamento [32].

Por apresentar diferentes origens, os sedimentos possuem partículas heterogêneas, com tamanho, forma e composição química diferentes. A mineralogia dos sedimentos é baseada principalmente nos silicatos, estes

possuem elevada área específica e propriedades de troca catiônica que lhe garante uma excelente capacidade de sorção e afinidade com diferentes substâncias [33].

A composição sedimentar tem sido essencial para programas de monitoramento ambiental e avaliação de ecossistemas, porque são registros sensíveis e confiáveis de fontes naturais e antropogênicas de elementos químicos em níveis detectáveis [34]. Os sedimentos superficiais são formados principalmente por partículas inorgânicas finas de argila e silte (tipicamente < 0,063 mm), também pode incluir areia fina com granulometria (0,63-0,250 mm) e matéria orgânica particulada suspensa na coluna de água [35].

O transporte dos sedimentos para o ambiente aquáticos ocorre por fatores físicos e químicos como: processos erosivos, precipitação e interferências externas, causadas por ações do ser humano [36]. A deposição dos sedimentos depende da granulometria das partículas sedimentares, do declive e da corrente de fluxo d'água. Áreas de maior corrente, geram maior energia ao meio e conseqüentemente a deposição de materiais/partículas maiores, como por exemplo, os cascalhos. Em áreas com menor corrente ocorre deposição de partículas menores [37].

Desta forma, a corrente d'água é um fator determinante no tipo de sedimento depositado na superfície de um rio. A velocidade da corrente d'água controla o transporte dos sedimentos desde a erosão das rochas sedimentares. E as partículas finas tendem a ser depositadas em áreas de menor velocidade, estas são as que mais contribuem no processo de sorção e dessorção das substâncias, por possuir maior área superficial específica [38].

Evidências científicas experimentais têm mostrado que os sedimentos podem apresentar interferências na sua composição, através de atividades microbiológicas ou atividades antropogênicas, além disso, pode ser transportado para diferentes áreas do ecossistema aquático, e através do ciclo biogeoquímico apresentar contaminantes orgânicos e nutrientes. Dentre os fatores limitantes para garantir a sobrevivência de espécies em ecossistemas aquáticos, destaca-se as elevadas concentrações dos nutrientes fosfatados [39].

A possível interferência antropogênica nos fluxos dos rios e na dinâmica de transporte de deposição sedimentar atribuem aos sedimentos um papel

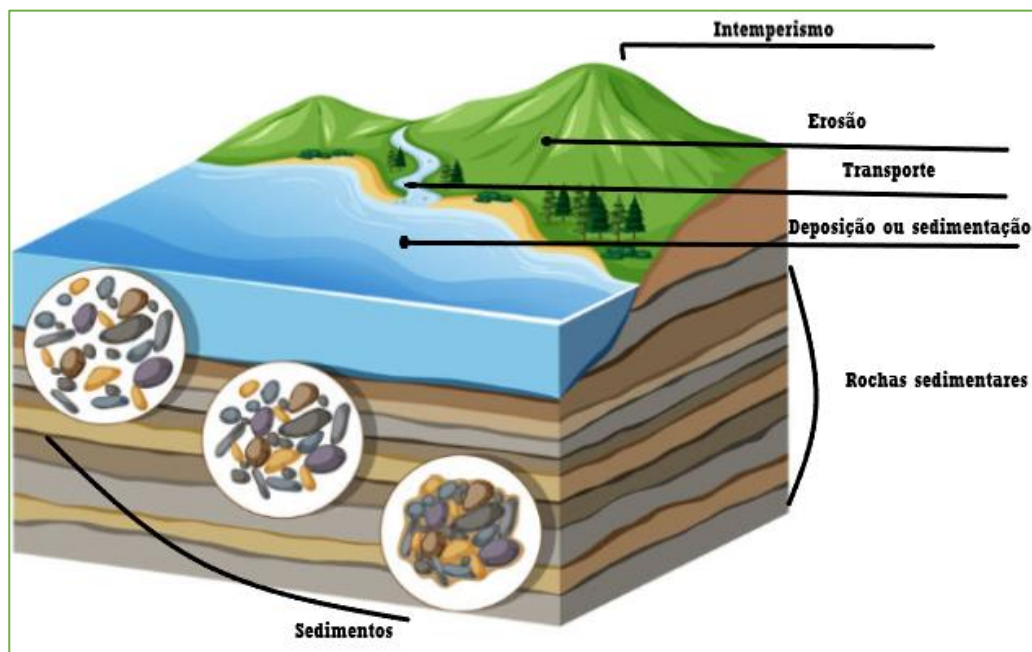
bastante importante nas medidas de monitoramento ambiental, uma vez que, os sedimentos refletem as interações entre os processos físicos, químicos e biológicos no ecossistema aquático [36]. Diante deste contexto, esforços científicos na área de meio ambiente e química, tem sido empenhado na perspectiva de contribuir para o controle da poluição ambiental, a partir de estudos de poluentes inorgânicos frente as atividades antropogênicas.

Desta forma, estudos promissores, são feitos através do fracionamento do fósforo afim de correlacionar todas as frações envolvidas aos possíveis causadores dos impactos negativos ao meio ambiente [8]; [17]; [38]. Além disso, o fósforo também desempenha um papel vital na determinação de produtividade terrestre e aquática, sendo considerado um forte indicador de poluição ambiental [37].

Yuan, et al. (2020) [8] puderam observar nos resultados do seu trabalho, que a grande quantidade de proliferação de algas nocivas, estava acontecendo devido a elevada concentração de fósforo presente nos sedimentos do lago. Já, Shan [17] afirmaram, que a eutrofização foi um sério problema nos lagos da China, e atribuíram a isso, a elevada concentração de fósforo nos sedimentos. No Brasil, Pereira de Araújo, et al. (2020) [38] apresentaram um estudo sobre fracionamento de fósforo em sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do Rio do Canto, localizada no estado da Paraíba, nordeste do Brasil, e conseguiram classificar o estado trófico da bacia analisando a concentração de fósforo. Sendo assim, a análise dos sedimentos, partindo da quantificação de fósforo, é um excelente meio para controle e qualidade ambiental.

A formação dos sedimentos nos ecossistemas, iniciam desde as rochas sedimentares, passando pelo intemperismo, erosão, transporte, até a chegada destes sedimentos aos oceanos e rios, e a compactação através da diagênese. Os sedimentos são os principais produtos do intemperismo químico e físico [36]. **Figura 1.** De forma semelhante, esses processos físicos acontecem com as rochas fosfáticas, que possui o fósforo como nutriente de vital importância ao ecossistema.

**Figura 1:** Origem dos sedimentos



Fonte: Autoria própria (2023)

### 1.3 Dinâmica do fósforo na natureza

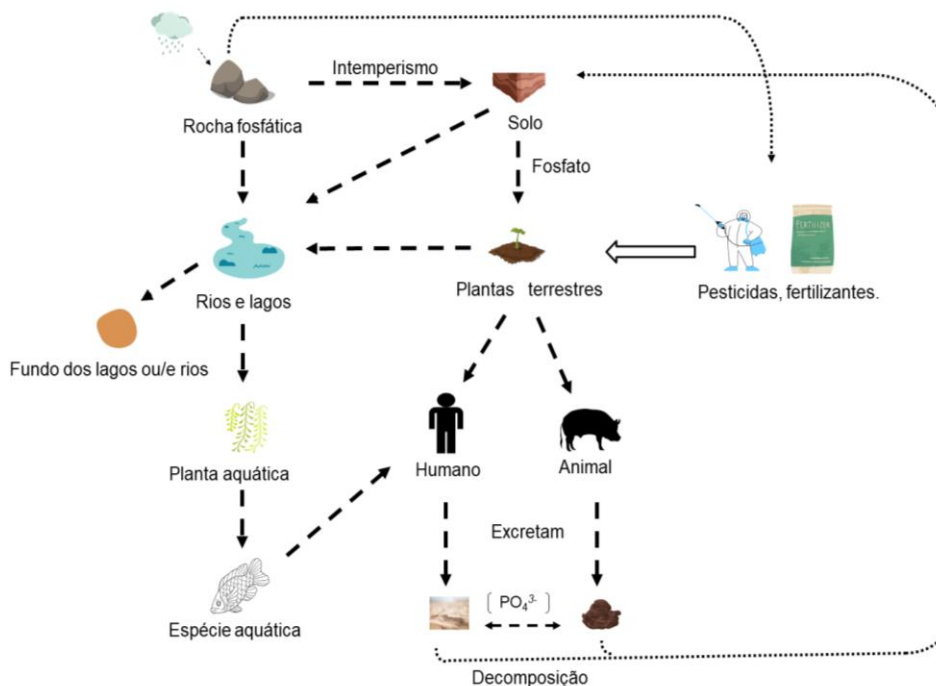
O fósforo é um ametal presente em estruturas moleculares fundamentais ao metabolismo celular, como fosfolipídios, coenzimas e ácidos nucleicos [40]. Também é um nutriente limitante responsável pelo crescimento de plantas em ambientes aquáticos [41]. No entanto, em elevadas concentrações, deixa de ser nutriente, e torna-se um potencial poluente ambiental [42].

Dentro deste cenário, até a presente data foi encontrado poucos estudos sobre a concentração de fósforo em sedimentos coletados da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe (BHS). Entre estes trabalhos, nenhum que abordasse o fracionamento de fósforo. Passos, et al. (2011) [44] realizaram um trabalho sobre sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do Rio Sergipe. Eles analisaram níveis de metais traço nos sedimentos, e utilizaram análises multivariadas de dados. No ano seguinte, Passos, et al. (2012) [44] analisaram a evolução dos níveis de metais traço frente as atividades antropogênicas, nos sedimentos da BHS. Alexandre, et al. (2012) [45] estudaram distribuição e

fontes de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos superficiais do Rio Sergipe. Alves et al. (2018) [46] também realizaram trabalhos envolvendo a BHS, no entanto, eles apresentaram resultados de monitoramento da água, para isso, utilizaram análise multivariada de dados. Todavia, nenhum desses estudos determinaram fósforo em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe através do fracionamento químico.

Cordell, et al. (2009) [47] afirmaram em um dos seus estudos, que os principais reservatórios de fósforo são as rochas fosfáticas. Esta pode ser dividida em dois tipos, fonte ígnea ou sedimentar, sendo que esta última, apresenta elevadas concentrações de fósforo. Contudo, devido a estrutura geológica do Brasil, a origem da rocha fosfática tem sido ígnea, em oposição as outras fontes do mundo [48]. A liberação dessas rochas nas águas, ocorre gradativamente através do intemperismo e erosão natural ou pela remobilização do solo e sedimentos, como mostra a **Figura 2**.

O fósforo é absorvido pelos vegetais e cedido para os seres vivos através da cadeia alimentar, e retorna ao meio ambiente através das ações das bactérias fosforizantes. Withers, et al. (2018) [49] realizaram um estudo sobre a transição do manejo sustentável de fósforo na agricultura brasileira, com isso, foi possível afirmar que esterco de bovinos, suínos e aves confinadas, que atualmente é reciclado para terras agrícolas contém cerca de 267 mil toneladas em concentração de (P). Este por apresenta-se na forma de composto solúvel, é facilmente lixiviado pelas chuvas para as águas dos rios, e conseqüentemente causa problemas ao ecossistema, como a eutrofização.

**Figura 2: Ciclo do fósforo na natureza**

Fonte: Adaptado de Zhai, et al. (2022) [50].

A eutrofização se dá pela elevada proliferação de algas, produção de plantas aquáticas e consequentemente produção de matéria orgânica. Este problema ambiental é causado principalmente pelo lançamento de esgotos domésticos e industriais no corpo d'água. Vale ressaltar que cerca de 80,0% da água captada em ambientes naturais, tratada e distribuída por redes públicas para consumo humano, se transforma em esgoto após usos domésticos. Nessas atividades, ela incorpora resíduos, material orgânico e nutrientes. Em média, os chamados efluentes domésticos são formados por 99,9% de água e 0,1% de sólidos [39].

De acordo com o Sistema Nacional de informações sobre Saneamento (SNIS), em 2020, o índice de coleta de esgoto no Brasil foi de 56,1%, bem inferior ao índice de abastecimento de água que foi de 93,4%. Além disso, do total de esgotos gerados apenas 50,8% foi tratado, grande parte desse tratamento tem sido sem remoção de nutrientes [39].

Sendo assim, o aumento de nutrientes acarreta a elevadas quantidades de materiais orgânicos, e resulta em maiores quantidades de organismos aeróbios, que após a decomposição, exigem maior demanda bioquímica de

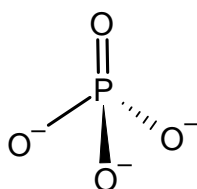


oxigênio (DBO), provocando a mortandade de espécies aquáticas [51]. Desta forma, não havendo mais oxigênio no ambiente aquático, prevalecerá apenas os microrganismos anaeróbios, estes liberam grandes quantidades de toxinas, transformam todas as propriedades físico-químicas do meio, e inviabilizam a existência de seres vivos.

Na natureza, o fósforo está presente em diferentes formas como: ortofosfatos, polifosfatos e fosfato organicamente ligado, estes minérios estão presentes na agricultura, em fertilizantes, e se estende a aplicações em produtos industriais como ácido fosfórico e seus derivados. Vale enfatizar que o Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, ficando atrás apenas da China, Índia e dos Estados Unidos [52] [53].

É possível observar que, os fosfatos são compostos que possuem em sua estrutura o átomo de fósforo ligados a quatro oxigênios, como ilustrado na **Figura 3**. Este composto iônico  $\text{PO}_4^{3-}$  é a forma mais biodisponível de fósforo, e o excesso dele pode causar proliferação de algas em ecossistemas aquáticos [54]. Sendo assim, é fundamental o controle desse composto no meio ambiente.

**Figura 3:** Estrutura química do fosfato

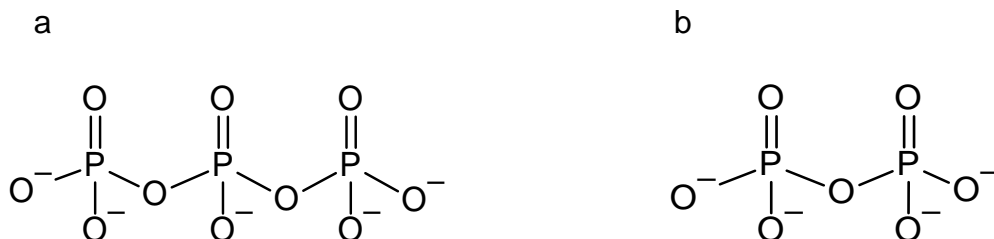


**Fonte:** Autoria própria (2023)

Os polifosfatos são constituídos por íons fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), conforme a **Figura 4**. Este apresenta-se principalmente nas composições de detergentes, e tem como principal função remover a dureza da água, por possuir capacidade de se complexar com o  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Os polifosfatos também são utilizados em tratamentos de águas para fins industriais, a fim de impedir a incrustação de equipamentos, uma vez que ele complexa os íons metálicos presentes na água. Além disso, no estado sólido é utilizado como fertilizante [55]. Portanto,

é um composto bastante utilizado, tanto em fins domésticos, como para atividades industriais.

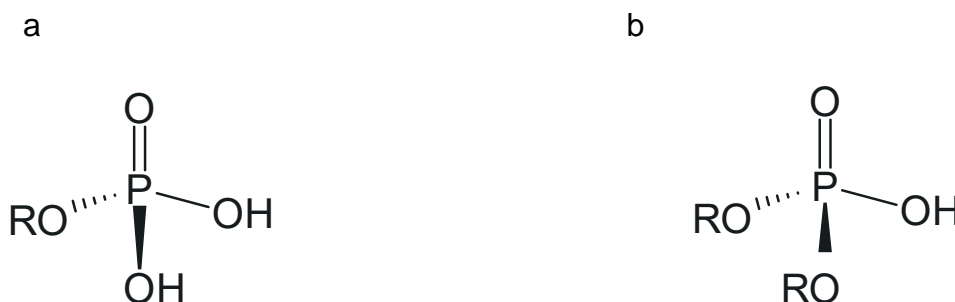
**Figura 4:** Estruturas químicas do tripolifosfato (a) e do dipolifosfato (b)



Fonte: Autoria própria (2023)

As formas de fósforo orgânico são representadas por íons fosfatos ligados aos compostos orgânicos (fósforo orgânico monoéster e diéster), ou seja, como ligação C-O-P, sua labilidade está diretamente relacionada a suscetibilidade de decomposição do radical orgânico a qual o fosfato está ligado. O mono e o diéster apresentam em sua estrutura grupos hidroxilas, caracterizando portanto como ésteres [56], como mostrado na **Figura 5**. O fósforo orgânico geralmente está associado aos níveis de matéria orgânica presentes no meio ambiente.

**Figura 5:** Estruturas químicas do fosfato monoéster (a) e diéster (b)



Fonte: Autoria própria (2023)

De forma geral, os grupos fosfatos estão presentes em toda parte bioquímica, e são de fundamental importância para a sobrevivência das espécies. Loureiro, et al. (2005) [52] reuniram resultados científicos acerca da importância dos grupos fosfatos no meio ambiente e para o ser humano, eles reportaram que o fósforo é indispensável a vida, pois ele entra na composição

das células de todos os seres vivos, também destaca as diferentes formas que este elemento é utilizado.

Além disso, Misailidis, et al. (2018) [57], estudaram os efeitos dos grupos fosfatos nos sedimentos. Eles relataram que os efeitos são mediados pelo teor de fósforo advindos principalmente de atividades antropogênicas, tendo como um dos principais problemas a eutrofização em rios e lagos. Sendo assim, fósforo pode ser considerado um potencial poluente ambiental.

#### **1.4 Retenção e liberação de fósforo em sedimentos**

O estado trófico dos lagos geralmente é dependente da concentração de fósforo na água, que por sua vez, é influenciado pelo seu teor no sedimento, atuando como fonte interna do nutriente [38]. Análises sobre mobilidade de fósforo no sedimento para água e assimilação por cianobactérias, demonstraram que aproximadamente 70% de fósforo liberado do sedimento poderia ser absorvido pelas cianobactérias, indicando que esse compartimento é a principal fonte de fósforo quando a carga externa é reduzida [58].

O processo de retenção e liberação de fósforo em sedimentos depende das características do meio, criando uma dinâmica em corpos de água e alterações nas propriedades físico-químicas, principalmente pH, potencial de oxirredução, teores de ferro, matéria orgânica e oxigênio dissolvido [59]. Se tratando de matéria orgânica é possível tanto adsorver o fósforo quanto bloquear os sítios de adsorção que ocorre nas superfícies das argilas e nos óxidos de ferro e alumínio [60].

Adsorção é o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, sendo a forma de retenção de fosfato em sedimentos [61], onde ocorre a transferência do fósforo da solução para fase sólida. Esse ametal se apresenta de forma estável por meio do processo de adsorção ou com óxido de ferro e alumínio, em que os grupos  $\text{OH}^-$  e  $\text{OH}_2^+$  ligados por uma ligação monocoordenada ao metal (Fe ou Al) são trocados pelo fosfato [62]. Segundo Olszewska, et al. (2017) [63], o fósforo incorporado ao sedimento pode ser liberado por décadas, mesmo após cessado o aporte. Isso acontece, devido à presença de nutrientes no meio aquático.

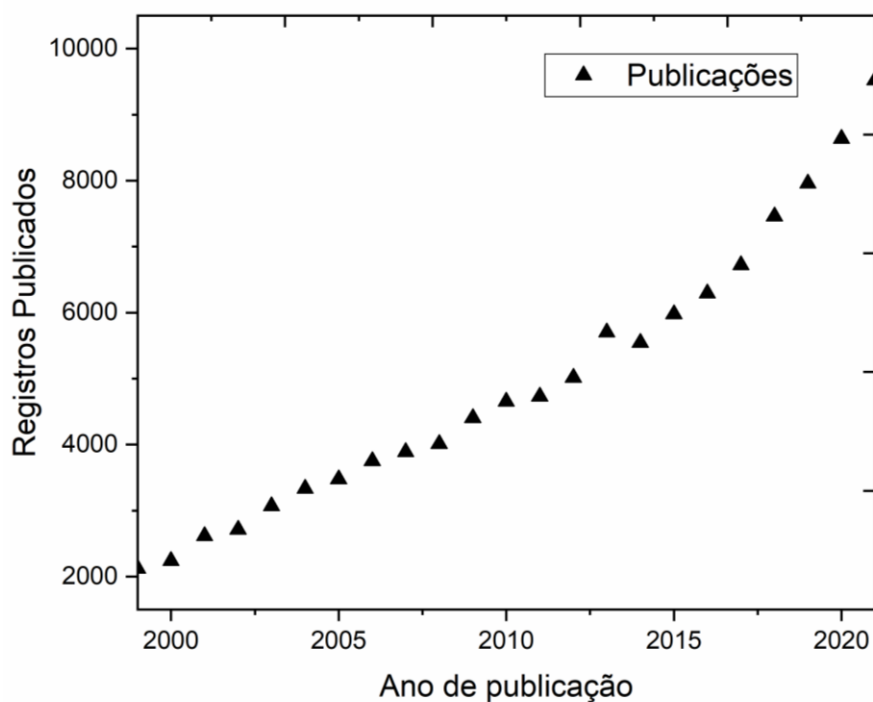
Os óxidos de ferro são coloides inorgânicos bastante eficazes na adsorção do fósforo, pois a atração dos prótons pelo oxigênio do grupo funcional é intensa, facilitando o processo de troca de ligantes [64]. A liberação do íon fosfato do sedimento depende do estado de oxidação do  $\text{Fe}^{3+}$  e do  $\text{Fe}^{2+}$ . Os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  podem formar hidróxidos insolúveis que possuem grande capacidade de formar íons fosfatos, enquanto os íons de  $\text{Fe}^{2+}$ . O Fe também pode combinar-se com o enxofre para formar sulfetos de ferro (FeS), através de uma oxidação resultando em uma pirita ( $\text{FeS}_2$ ) [65].

É possível compreender a importância das variáveis físico-químicas e das interações entre os elementos existentes no meio, como fatores de grande importância nos estudos sedimentares. Para esses estudos, faz-se necessário o fracionamento de fósforo nos sedimentos, para posterior avaliação do grupo fosfato presente [66], tornando possível o controle de ambientes aquáticos, frente aos seus níveis tróficos.

## 1.5 Eutrofização

Na análise da base de dados *Web of Science*, realizada 19/05/2022, com a combinação das palavras-chave “*fractionation or phosphorus or sediment or eutrophication or protocol SMT*”, mostra que o interesse de pesquisa nessa área tem se destacado de forma significativa, como ilustrada na **Figura 6**. Desde quando iniciaram as publicações dos primeiros trabalhos científicos acerca da eutrofização causada por elevadas concentrações de fósforo, até a data analisada, já se somam aproximadamente 10 mil trabalhos publicados. Na busca de dados, foi considerado apenas os artigos publicados nas áreas de química multidisciplinar, química analítica e química física, por serem as áreas mais relevantes para este trabalho. Além disso, foi possível observar uma curva ascendente, e que nos últimos anos, entre 2015 e 2021, tem-se maiores números de publicações, o que reforça o grande interesse pela área de pesquisa. A maioria desses trabalhos científicos tem investigado problemas de eutrofização em rios e lagos, causados pelo aporte de fósforo.

**Figura 6:** Pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* no dia 19/05/2022 com as palavras chaves “*fractionation or phosphorus or sediment or eutrophication or protocol SMT*”.



**Fonte:** Autoria própria (2023)

Diante dos trabalhos publicados nesse período, foi possível verificar a importância do estudo de fracionamento de fósforo em sedimentos para controle de problemas ambientais, como a eutrofização. Além disso, o protocolo SMT tem sido fundamental para obtenção de tais resultados. Também foi possível notar, que os campos majoritários dessas pesquisas e análises físico-químicas são: Ciências ambientais e Geociências multidisciplinar, a Química multidisciplinar e a química analítica englobam menos de 8% dos registros de trabalhos publicados. O que reforça ainda mais, uma visão e análise química frente a estes estudos.

### 1.5.1 Níveis de trofia

A fim de caracterizar a fase de eutrofização em que se encontra um corpo d'água e adotar medidas preventivas, adota-se um sistema classificatório

para diferentes níveis de trofia: ultraoligotrófico, oligotrófico, mesotrófico, eutrófico, supereutrófico e hipereutrófico. Em condições ultraoligotrófica as concentrações de nutrientes são insignificantes, e não acarretam prejuízos ao uso da água. Já em ambientes oligotróficos geralmente apresentam baixas concentrações de nutrientes e baixa produtividade primária. Os mesotrófico apresentam produtividade intermediária, podendo gerar problemas a qualidade da água, mas geralmente em níveis aceitáveis. O estado eutrófico apresenta alto nível de produtividade e são ricos em matéria orgânica e nutrientes, tanto em suspensão, como na região bentônica. Em ambientes supereutrófico ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água, causadas principalmente por atividades antrópicas [67].

### 1.5.2 Eutrofização antrópica

Estudos na literatura relatam que um dos principais problemas ambientais causados pela contaminação por meio do fósforo em corpos hídricos é a eutrofização [68];[69];[70]. O aumento de despejos de efluentes domésticos e industriais, causados provavelmente por ações antropogênicas tem sido os principais desencadeadores da eutrofização antrópica, que consiste em aumento da concentração de nutrientes em ambientes aquáticos [71].

Em consequência disso, a concentração de nutrientes nos sedimentos aumentam ao longo do tempo e podem ser liberados de volta para a coluna de água subjacente, e eventualmente levar a uma exteriorização significativa desse corpo d'água, devido ao exagerado crescimento de plantas aquáticas [72];[71]. Desta forma, um rio ou lago eutrófico apresenta cor turva, elevada temperatura, formação de limos, elevada concentração de nutrientes e aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Já nos lagos ou rios oligotróficos existe baixa concentração de nutrientes e suas características são inversas a anterior. Nos casos de lagos ou rios mesotróficos, estes possuem concentrações de nutrientes dentro da normalidade entre eutrófico e oligotróficos.

### 1.5.3 Eutrofização natural

A eutrofização de origem natural é um processo lento e contínuo, e ocorre por meio do acúmulo de nutrientes carregado pelas chuvas e pelas águas superficiais, que desgastam e levam a superfície terrestre. Por ser um processo mais lento pode ser benéfico, uma vez que aumenta a produtividade primária e causa um equilíbrio no sistema favorecendo a presença dos moluscos, peixes e crustáceos [73].

O processo de eutrofização natural ocorre geralmente, devido grande tempo de residência da água, ou em regiões com longos períodos de estiagem e com alta taxa de evaporação, que resulta no aumento da concentração de nutrientes [74]. Como forma de controle e prevenção da eutrofização, faz-se necessário o uso de métodos analíticos que proporcione resultados confiáveis.

## 1.6 Métodos analíticos de fracionamento químico de fósforo

Para determinar a biodisponibilidade de fósforo em sedimentos, vários métodos analíticos podem ser utilizados, como: fracionamento químico, troca com resina aniônica e troca isotópica. Entre eles, o fracionamento químico envolvendo procedimentos de extração sequencial tem sido amplamente utilizado [16], conforme apresentado na **Tabela 1**.

**Tabela 1:** Principais métodos de extração para o fracionamento de fósforo em sedimentos.

Método	Extratores	Frações obtidas	Vantagens	Desvantagens
Chang Jackson (1957) [60]	i) NH <sub>4</sub> Cl 1M ii) NH <sub>4</sub> F 0,5 M pH 8,5 iii) NaOH 0,1 M iv) HCl 0,5 M v) CDB* vi) NaOH	P Lábil P ligado ao Al P ligado ao Fe P ligado ao Ca P solúvel em redutor P refratário	Separar e quantificar o P em reservatórios mais disponíveis	Extração com NH <sub>4</sub> Cl de P-Fe e reabsorção por precipitação de CaF <sub>2</sub> de fosfato com ferro
Williams (1976) [61]	i) CDB 0,1 M ii) NaOH 1 M iii) HCl 0,5 M	P não apatítico P apatítico P orgânico e inorgânico	Simples e prático	Reabsorção por carbonatos em sedimentos calcários Ca-P e PO lançado pelo CDB
Hieltjes e Lijklema (1980) [62]	i) NH <sub>4</sub> Cl 1M pH 7,0 ii) NaOH 0,1 M iii) HCl 0,5 M	P lábil P ligado ao Fe e ao Al P ligado ao Ca	Simples e prático	Dissolução de pequenas quantidades de Fe-P e Al-P por NH <sub>4</sub> Cl; hidrólise de PO nenhuma relação com biodisponibilidade
Williams e Burrus (1990) [63]	i) NaOH 1M ii) HCl 1 + 3,5 M iii) HCl 3,5 M + calcinação iv) HCl 1M + calcinação i) MgCl <sub>2</sub> 1M	P não apatítico P apatítico P total P orgânico P livre sorvido	Simples e prático	Reabsorção de P parcial extraído por NaOH em CaCO <sub>3</sub>
SEDEX Ruttenberg (1992) [64]	ii) CDB 1M iii) Tampão de acetato 1M iv) HCl 1M v) HCl1M + calcinação i) H <sub>2</sub> O	P ligado ao Fe férrico CFAP** + biogênico apatítico + CaCO <sub>3</sub> -P Apatita detrital P orgânico P lábil biodisponível	Separa o CFAP autigênico do FAP detrítico	Muito longo e não é prático.
Golterman (1996) [65]	ii) Ca-EDTA*** 0,05M iii) Na <sub>2</sub> -EDTA 0,1 M iv) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 M v) NaOH 2 M	Fe-P biodisponível Ca-P indisponível P orgânico biodisponível solúvel em ácido P orgânico redutor indisponível	Das mais informações sobre a quantidade de fósforo disponível para algas	interfere com a determinação de P. Em alguns sedimentos a extração deve ser repetida.
Ruban (2001) [66]	i) NaOH 1M + 3,5 M de HCl ii) HCl 1M iii) HCl 1M	NaOH-P HCl-P PI PO e PO	Simples e prático	Reabsorção parcial de P extraído por NaOH em CaCO <sub>3</sub>

CDB\*= citrato-ditionito-bicarbonato CFAP\*\*= Carbonato fluorapatita EDTA\*\*\*= ácido etilenodiamino tetra-acético

Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, (2013) [16].



Em 1957, Chang e Jackson (1957) [75] propuseram o primeiro método de fracionamento de fósforo, inicialmente utilizado apenas para matrizes de solos e usando soluções extratoras. Posteriormente, este método foi adaptado por Williams, *et al.* (1971) [76] e aplicado em matrizes de sedimentos. Golterman, (1996) [77], propôs o uso de agentes complexantes como ácido nitrilotriacético (NTA) e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) para estudar o fracionamento químico de fósforo, por conseguinte, vários métodos de extração de fósforo foram desenvolvidos e aplicados.

A maioria dos procedimentos utilizados em sedimentos são modificações ou melhorias das sequências dos métodos, baseado na extração com reagente ácidos ou alcalinos. Contudo, a maioria desses métodos definidos disponíveis trataram das formas inorgânicas de fosfato, sendo as principais frações o P fracamente ligado, lábil ou trocável a fração associada ao oxihidróxidos de Fe, Al, e Mn e a fração de compostos ligado ao cálcio, chamada de apatita de fósforo [16].

Nesta perspectiva, o uso de cada método analítico deve ser avaliado de acordo com o tipo de sedimento. O método proposto por Williams, *et al.*(1976) [78], apresentou resultados relevantes quando aplicado a sedimentos siliciosos. Este método não apresenta esquema completamente sequencial, envolve dois métodos independentes [76]. Para Golterman, (1996) [77] o método proposto por Williams não foi adequado para sedimentos calcáricos, devido a reabsorção por carbonatos.

Já o método proposto por Hieltjes, *et al.*(1980) [79] pode ser aplicado para sedimentos silicosos e sedimentos pobres em cálcio, uma vez que a capacidade de remoção de  $\text{CaCO}_3$  por  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foi limitada. No método proposto por Williams é possível obter a fração de fósforo orgânico ( $P_o$ ), sendo que,  $P_o$  pode ser calculado como a diferença da concentração entre fósforo total ( $P_T$ ) e fósforo inorgânico ( $P_i$ ), isso não acontece no método de Hieltjes [79]. No entanto, o método de Hieltjes produz P solúvel, enquanto esta fase não é determinada no método apresentado por Williams.

Além disso, o método de Hieltjes é um esquema de extração sequencial. Neste método apenas uma amostra de sedimento foi necessária, sendo que, o método de Hieltjes em comparação com o método de Williams,

possui essa vantagem [80]. Porém, a concentração de NaOH e a influência do tempo de extração não foram levados em consideração neste método analítico.

Repetindo o tratamento com NaOH, Golterman, (1996) [77] descobriu que uma segunda extração pode obter mais 30% desta fração de P, e assim, extrair mais ortofosfato. A fração extraída com o NaOH certamente não é apenas P ligado ao Fe. Para Golterman [77] os ácidos fortes e soluções básicas deveriam ser evitadas na extração de P por serem muito agressivos e não extraírem frações bem definidas. Ao usar um composto quelante, o P ligado ao Fe e Al seriam extraídos, desta forma, várias modificações foram sugeridas por Golterman. Com isso, a determinação de fósforo inorgânico em sedimentos com uso do EDTA foi melhorada tornando-se mais eficaz [77].

Este método usando EDTA como extrator de P em vez de NaOH, foi diferente dos métodos analíticos propostos por Williams, Burrus, e Hieltjes. Golterman considera ainda que, o NaOH também foi agressivo e não entrega frações bem definidas, pois o pH durante a extração tem sido diferente do pH do sedimento, fazendo alterações na composição do P original.

O método de Extração Sequencial do Fósforo no Sedimento (SEDEX) proposto por Ruban, *et al.* (2001) [82] usa cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) para extrair P fracamente sorvido ou P trocável, para solubilizar P ligado ao Fe usa-se tampão de acetato, para dissolver o autigênico usa-se carbonato de fluoroapatita e a dissolução de apatita biogênica e carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) associado P é feita com HCl.

Este método analítico foi o primeiro desenvolvido para separar quimicamente duas das principais categorias de fases de fosfato autigênicas chamados na maioria das vezes como sumidouros sedimentares para P mobilizado diageneticamente que foi o P associado ao oxí-hidróxidos de férrico ligados e autigênico. Também oferece um meio para separar o autigênico e a apatítica detritica, sendo a principal vantagem do método de SEDEX. A importância disso, é que essa distinção representa um sumidouro oceânico para P reativo, enquanto a apatita não. O método de SEDEX tem sido capaz de revelar informações de outra forma inacessíveis sobre a natureza química do P sedimentar [82].

Ruttenberg [83] descreveu o problema de artefatos analíticos resultantes da redistribuição de P em superfícies sólidas residuais durante a

extração, e propôs a solução partindo da lavagem do resíduo de sedimento com  $MgCl_2$  entre as etapas de extração, no entanto não obteve resultados significativos. O método de SEDEX com cinco etapas de extração, também foi discutido por Ruttenberg.

Relatos na literatura mostraram que, embora várias formas de P nos sedimentos tenham recebido atenção considerável nas últimas décadas, muitos esquemas de extração de P foram desenvolvidos [82] [77]. Portanto, a comparabilidade de dados só foi possível com base em procedimentos que requerem testes colaborativos, e acordo por grupos de pesquisadores. Para melhorar esta situação, a Comissão Europeia lançou um protocolo harmonizador de extração de frações de fósforo com as Normas, Medições e Programa de Testes [13]. Esse estudo partiu desse protocolo e pelo método adaptado de Williams *et al.* [84].

### **1.7 Técnicas analíticas de quantificação de fósforo**

Para entender as diferentes frações de fósforo nos sedimentos, é necessário quantificar, para isso utiliza-se diferentes técnicas analíticas. Vale ressaltar, que as principais técnicas utilizadas para determinações de fósforo em matrizes biológicas, alimentares e ambientais são técnicas espectroanalíticas [85]. A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES); espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Em um dos seus estudos, Gu, *et al.* (2021) [86], discutiram o avanço no uso dessas técnicas para determinação de fósforo em diferentes matrizes, inclusive, em sedimentos.

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica (AAS) envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Os atomizadores mais usados em AAS são a chama e o forno de grafite, esta primeira para determinações em níveis de concentração expresso

em  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto a segunda possui limites de detecção menor expresso em  $\mu\text{g L}^{-1}$  [85].

Em espectrometria de absorção atômica, os sistemas de atomização utilizam energia térmica para a produção de átomos gasosos no estado fundamental (processo de atomização). Os componentes básicos de um espectrômetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma das técnicas analíticas mais bem estabelecidas, e suas principais características são a versatilidade e o baixo custo [87].

Para a técnica multielementar de ICP OES, as radiações usadas para obter informações quantitativas são emitidas do plasma ao mesmo tempo ou sequencial. Baseia-se na medida da emissão de radiação eletromagnética das regiões visíveis e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados. E o ICP é um tipo de plasma mantido por uma fonte de radiofrequência, que consiste em uma tocha formada por três tubos de quartzo [88]. Esta técnica tem sido bastante utilizada principalmente para determinação de metais, metalóides e ametais em diferentes níveis de concentração, pois possuem excelentes limites de detecção se comparadas as citadas anteriormente, determina concentrações expressas em  $\text{mg L}^{-1}$ , e uma faixa de trabalho de até 5 ordens de grandeza. Penã-lcart *et al.* (2017) [89] utilizaram a ICP OES para quantificação de metais em sedimentos marinhos, e conseguiu obter excelentes resultados.

A técnica hífenada de ICP-MS, as medidas da razão entre massa e carga ( $m/z$ ) têm sido feitas para determinação dos isótopos estáveis de vários elementos químicos. Os íons positivos gasosos gerados no plasma são introduzidos no espectrômetro de massas. Esta técnica baseia-se na ação de campos elétricos e magnéticos que no MS modifica as trajetórias dos íons e promove a separação em função da razão massa/carga previamente à detecção. O limite de detecção é expresso em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , majoritariamente em amostras líquidas com sistema de introdução de amostra com nebulização. As técnicas analíticas supracitadas também costumam serem utilizadas para determinação de fósforo total, no entanto, as frações inorgânicas são frequentemente determinadas através da espectrofotometria de absorção molécula na região do UV-Vis [82] [90] [91] [92].

No presente estudo foi utilizada a espectrometria de absorção molecular (UV-vis), pois esta técnica baseia-se na medida da absorção de radiação eletromagnética, nas regiões ultravioleta e visível, por moléculas ou íons geralmente em solução. A absorção da radiação promove um elétron do estado de baixa energia para um estado de maior energia, e a faixa espectral varia de 200 a 800nm.

Esta técnica instrumental é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se  $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc = -\log \%T$ , onde (A) é a absorvância, ( $I_0$ ) é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e (I) a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. A letra (c) é a concentração da espécie absorvente, e o (b) a distância percorrida pelo feixe através da amostra [93].

Diversos estudos têm utilizado da espectrometria de absorção molecular na região ultra violeta visível UV-Vis para determinar fósforo em matrizes sedimentares de rios e lagos em diferentes países [93] [94] [92] [91], isso porque, esta técnica é bastante robusta, possui baixo custo e grande números de aplicações envolvidas. Além de técnicas analíticas, utilizou-se também técnicas estatísticas, disponíveis na quimiometria.

## **1.8 Análise quimiométrica**

A quimiometria trata-se da aplicação de ferramentas matemáticas, estatísticas e informática, sendo introduzida no final dos anos 60, nos laboratórios de análises químicas, devido a disponibilidade de equipamento de análise com respostas multivariadas. Assim como a disponibilidade de microprocessadores com elevada capacidade computacional, possibilitando desenvolver métricas capazes de tratar grande quantidades de informações de forma simultânea [95]. Além disso, a quimiometria baseia-se na análise de dados químicos de natureza multivariada.

Os métodos multivariados são bastante utilizados, pois permitem um estudo com várias espécies presentes ao mesmo tempo, não importando a existência ou ausência de diferenças espectrais marcantes entre elas, nem a existência de aut correlação nos dados [96]. A análise multivariada de dados, consiste no estudo de elevado número de variáveis, de forma a determinar toda variação da matriz estudada, uma vez que a análise univariada não é suficiente para explicar. Ela possui como principais métodos não supervisionados, a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA). Neste estudo foi empregada essas análises para verificar as tendências e similaridades entre os pontos amostrais coletados da BHS.

#### 1.8.1 Análise multivariada de dados

O desenvolvimento da química analítica está ligado ao avanço das técnicas instrumentais de análises químicas. Essas possuem seus limites de detecção e de quantificação cada vez menores, com capacidades de análises multielementares, gerando respostas de determinações simultâneas, e conseqüentemente a necessidade de tratamento dessas respostas apresentadas. Desta forma, o uso de ferramentas quimiométricas, tem sido amplamente aplicadas para elucidar os resultados, uma vez que é o fundamento da ciência estatística [97].

A análise de componentes principais (PCA) é um método não supervisionado, que transforma linearmente um conjunto de ( $p$ ) variáveis em um novo conjunto com um número menor ( $k$ ) de variáveis não correlacionadas, que explica uma parcela substancial das informações do conjunto original. Com isso, é possível descrever a máxima variabilidade dos dados. Vale ressaltar que as variáveis principais não são correlacionadas. Além disso, o primeiro componente principal (PC1) tende naturalmente a explicar a maior parcela da variância do meu conjunto original de dados. Logo em seguida, o segundo componente principal (PC2) é sequencialmente mais importante, pois explica a segunda maior parcela da variância [98]. E assim, sucessivamente todos os componentes principais vão diminuindo sua variância.

Portanto, algebricamente os componentes principais são combinações lineares de  $p$  variáveis aleatórias, e correspondem geometricamente a seleção de um novo sistema de coordenadas, utilizando a **Equação 1**.

$$\begin{aligned} X_1 &= W_{11} X_1 + W_{12} X_2 + \dots + W_{1p} X_p \\ X_2 &= W_{21} X_1 + W_{22} X_2 + \dots + W_{2p} X_p \\ &\vdots \\ X_p &= W_{p1} X_1 + W_{p2} X_2 + \dots + W_{pp} X_p \end{aligned} \quad \text{Eq.1}$$

em que,  $X_1, X_2 \dots X_p$  são os  $p$  componentes principais e  $w_{ij}$  é o peso da  $j$ -ésima variável para o  $i$ -ésimo componente principal.

Existem duas abordagens para o cálculo de componentes principais que são, covariância e correlação. Nesse estudo, trabalhou-se com a abordagem de correlação, em que os pesos  $w_{ij}$  são calculados por meio dos vetores característicos da matriz de covariância das variáveis originais padronizadas. Essa matriz de covariância passa a ser então a matriz de correlação.

A análise de componentes principais é mais aplicada como um meio do que como um fim, constituindo um passo intermediário para investigações mais detalhadas como por exemplo, as baseadas em análise de agrupamento hierárquico (HCA). Por sua vez, a aplicação da HCA possibilita visualização multidimensional ou tridimensional e permite a visualização de grupos ou amostras que possuam comportamentos semelhantes.

Macedo Neto, *et al.* (2017) [99] em estudos realizados no Brasil, utilizaram a PCA para analisar a variação espacial do teor de fósforo e de metais em sedimentos superficiais de rios influenciados pela urbanização, no município de Amirante Tamandaré e Cutitiba, e conseguiram obter escores satisfatórios das suas análises multivariadas de dados. Voutsas, *et al.* (2002) [100], desenvolveram um estudo sobre fracionamento de fósforo em sedimentos de lagos na Grécia. Para isso utilizaram análise multivariada de dados, e conseguiram obter relações entre as amostras analisadas, com bons resultados para investigação. É importante frisar que, na análise multivariada

de dados, toda variável independente, é calculada por vez, e correlacionada com sua respectiva propriedade da amostra. Além disso, na análise de dados, ressalta-se que quanto mais amostras utilizadas na elaboração da reta de regressão, maior é a confiabilidade dos dados estatísticos para interpretação.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Determinar o aporte de fósforo em sedimentos superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, utilizando o protocolo SMT.

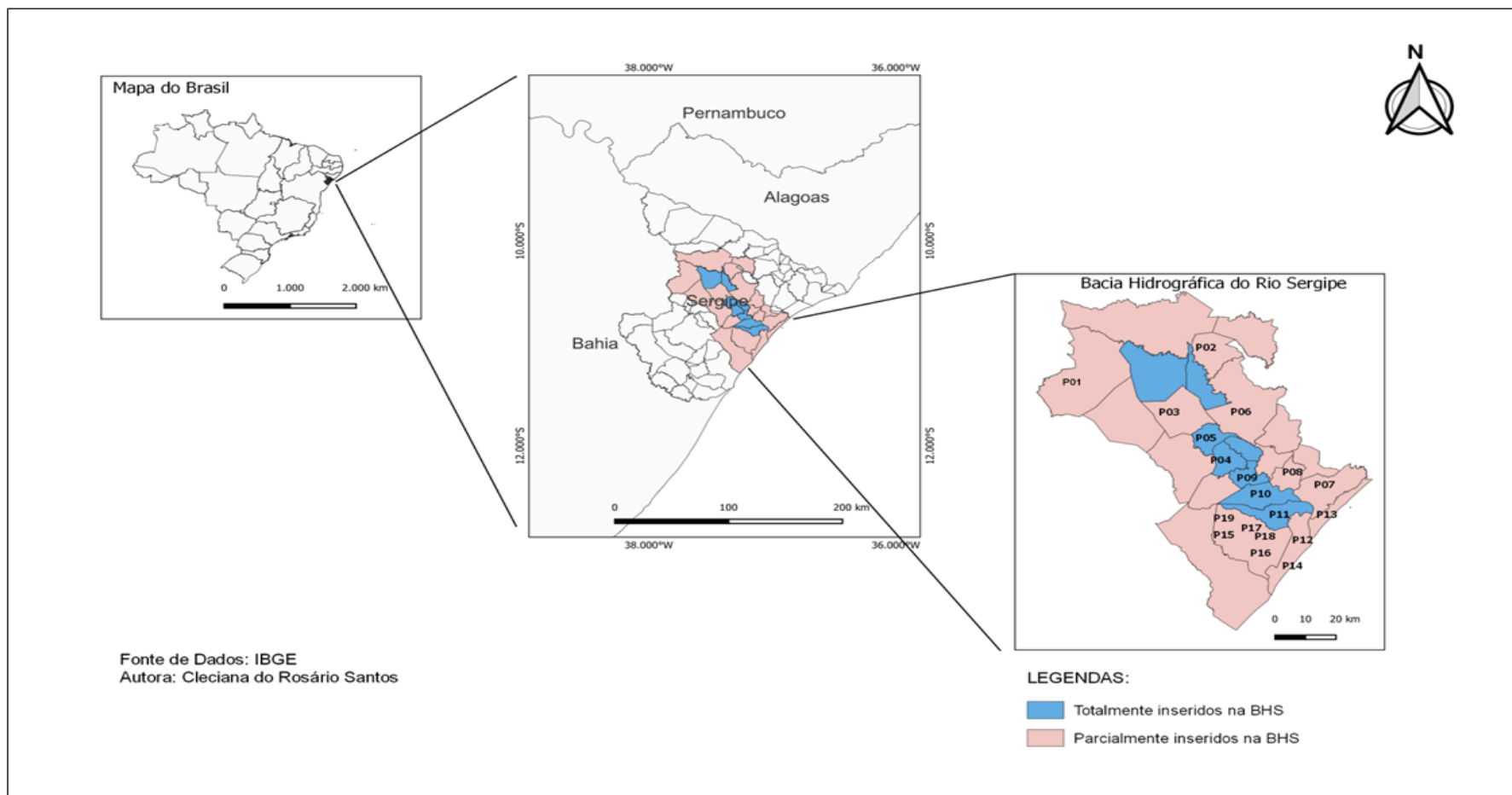
### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar as concentrações de fósforo total, inorgânico, orgânico, apatítico e não-apatítico encontradas nos sedimentos do rio Sergipe;
- Identificar e analisar as interações nas frações de fósforo com os teores de ferro (Fe), alumínio (Al) e matéria orgânica (MO);
- Determinar possíveis causas para as concentrações de fósforo nos pontos de amostragem da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe;
- Classificar os níveis de concentrações de fósforo encontrados, utilizando análises multivariadas de dados aplicando a análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

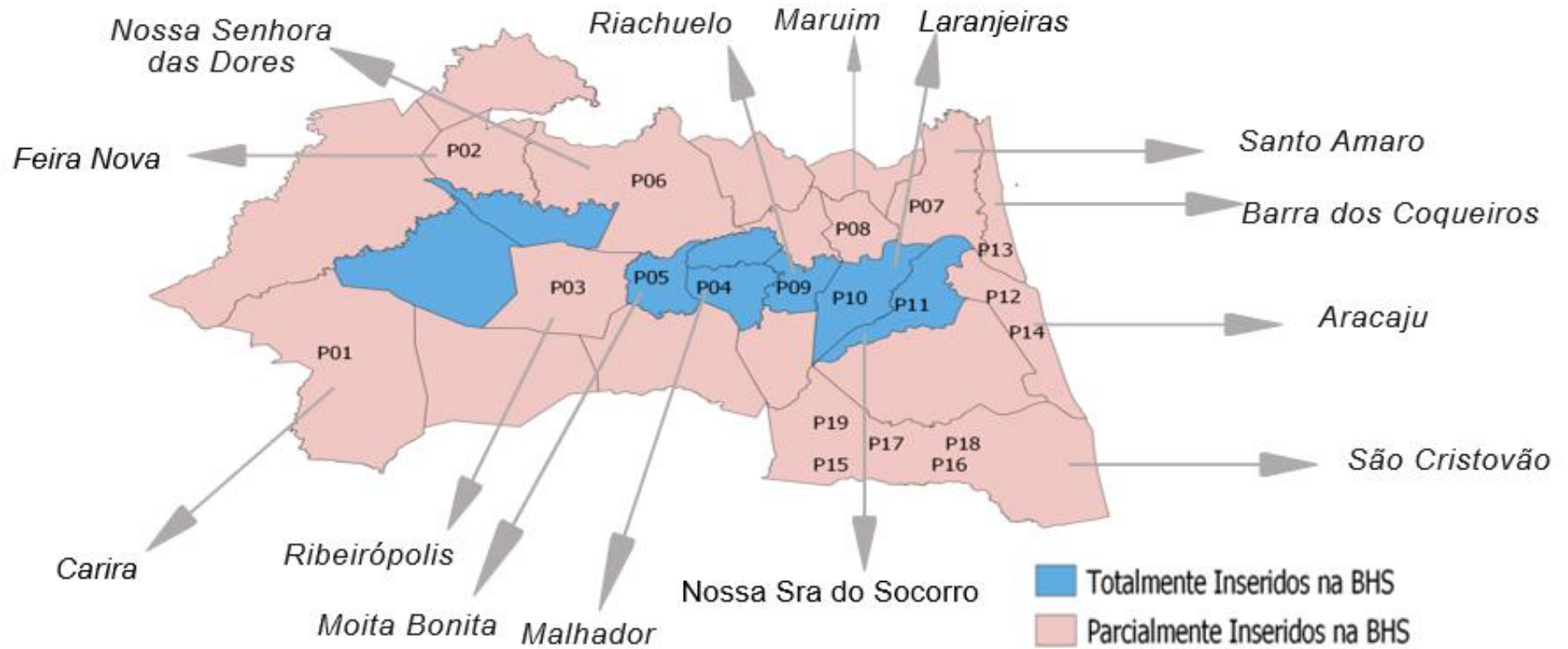
#### 3.1 Área de estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe (BHS) situa-se na região nordeste do estado de Sergipe, conforme **Figura 7 e 8**, no quadrante de coordenadas geográficas de latitude 10°08'00" e 11°04'00" S, e longitudes 36°50'00" e 37°50'00" W. Contempla vinte e seis municípios, sendo oito totalmente inseridos na bacia, enquanto dezoito municípios estão inseridos de forma parcial entre eles e a capital Aracaju. [101].

**Figura 7: Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe (BHS)**

Fonte: Autoria própria (2023)

**Figura 8:** Pontos de amostragem bacia hidrográfica do Rio Sergipe (BHS)



Fonte: Autoria própria (2023)

### 3.2 Caracterização dos locais de coleta e interferências antropogênicas

O estado de Sergipe possui um grande arcabouço hídrico, dentre eles, destaca-se a Bacia hidrográfica do Rio Sergipe, que banha grande parte dos municípios do estado. O sistema estuarino do Rio Sergipe tem sido sujeito a insumos urbanos e industriais, principalmente provenientes de Aracaju, capital de Sergipe [45].

Sergipe também é um grande potencial na produção de fertilizantes, como, nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). Vale destacar, que a Mina de Taquari-Vassouras localizada no município de Rosário de Catete, é a maior produtora de potássio do Brasil [102]. Em Sergipe, a população estimada do estado é de 2.338.474 habitantes, que corresponde a aproximadamente 1,09% da população Brasileira [103]. O clima é predominantemente semiárido com temperatura média de 26 °C. Tem um verão seco que se estende de agosto a fevereiro, e um inverno chuvoso [45].

Segundo Silva, *et al.* (2012) [114], o Brasil faz parte do *ranking* de maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. Todavia, o estado de Sergipe possui um grande potencial na cultura de plantações, tendo mais de 50% da área do estado destinada a produção agrícola, isso pode favorecer a maiores consumos de agrotóxicos. Analisando esses possíveis potenciais de concentração de nutrientes, foi coletado sedimentos distribuídos em diferentes municípios e rios, banhados pela BHS, conforme apresentado na **Tabela 2**, mostrando as suas atividades econômicas.

**Tabela 2:** Caracterização dos municípios referentes aos pontos de amostragem

Município/Ponto de amostragem	Esgotamento sanitário (2010) (%)	Habitantes (2010) (mil)	Área territorial (Km <sup>2</sup> )	Principais fontes econômicas
<b>Carira</b> (Rio Sergipe P01)	16,6	20,007	638,743	Agricultura
<b>Feira Nova</b> (Rio Sergipe P02)	21,1	20,571	183,237	Agricultura e pecuária
<b>Ribeirópolis</b> (Rio Jacoca P03)	55,8	17,173	260,000	Agricultura e pecuária
<b>Malhador</b> (Riacho Pucabi P04)	4,0	12,042	101,888	Agropecuária
<b>Moita Bonita</b> (Rio Jacarecica P05)	26,8	11,001	95,416	Agropecuária e a cultura de plantação de mandioca e batata.
<b>Nossa Senhora das Dores</b> (Rio Sergipe P06)	7,8	24,580	482,412	Agroindustriais, além disso o município possui uma termoelétrica, à base de biomassa instalada no município, que gera energia a partir de biocombustíveis.
<b>Santo Amaro</b> (Rio Pomonga P07)	59,1	57,800	237	Cultura da cana de açúcar e criação de gado de corte, além do petróleo.
<b>Maruim</b> (Rio Ganhamoroba P08)	58,0	16,343	95,554	Criação de gado de corte, produção de petróleo e cultivo de cana de açúcar.
<b>Riachuelo</b> (Rio Sergipe P09)	57,8	9,355	78,308	Criação de gado de corte, produção de petróleo, cultivo de cana de açúcar e produção de leite
<b>Laranjeiras</b> (Rio Sergipe P10)	34,6	26,902	162,273	Turismo, fábricas de fertilizantes e cimentos, produção de petróleo, produção de açúcar e álcool, além de plantações de cana de açúcar.
<b>Nossa Senhora do Socorro</b> (Rio Cotinguiba P11)	61,1	160,827	155,018	Indústrias e comércios, além do setor agropecuário, como criação e gado de corte, produção de leite, criação de camarão em viveiro, cultivo de coco, mandioca e cana de açúcar
<b>Aracaju</b> (Rio Sergipe P12 e Rio Poxim P14)	87,2	571,149	182,163	Administração pública e indústrias.
<b>Barra dos Coqueiros</b> (Rio Sergipe P13)	64,5	24,976	92,268	Construção civil, administração pública e grande porte de indústrias.
<b>São Cristovão</b> (Rio Poxim P15), (Rio Pitanga P16), (Rio Poxim Mirim P17) *, (Rio Poxim Acú P18) e (Rio Poxim Acú P19) *.	38,3	78,864	438,037	Águas minerais, pesca de peixes, marisco, camarões e avicultura.

Nascente do Rio \*

**Fonte:** Adaptado do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) [103].

Todos estes municípios apresentados na **Tabela 2** são banhados pela Bacia hidrográfica do Rio Sergipe, e favorecidos com todo potencial hídrico, como por exemplo, pesca, irrigação de lavouras, carcinicultura etc. No entanto, as atividades antropogênicas sob esse grande recurso hídrico, tende a trazer prejuízos ambientais e econômicos para o estado e para as pessoas que ali vivem. Sabe-se que os principais responsáveis pelos impactos negativos causados ao meio ambiente, são os seres humanos. Contudo, através de análise de desenvolvimento demográfico e urbanização de cada município, foi possível construir meios para entender os possíveis impactos antropogênicos, partindo de análises teóricas e principalmente experimentais.

### **3.3 Amostragem**

A amostragem foi realizada em dezenove (19) pontos de rios distribuídos na Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe. Os locais escolhidos são destacados como áreas estratégicas que possuem possíveis interferências antropogênicas, de acordo com a análise bibliográfica supracitada e conforme informações da **Tabela 2**. Um amostrador de superfície do tipo Van Veen foi utilizado para retirada do sedimento, posteriormente os sedimentos foram transferidos para frascos plásticos previamente descontaminados, com solução de ácido clorídrico (HCl) 10%, em seguida rotulados e estocados em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório. A amostragem seguiu os protocolos metodológicos estabelecidos pelo Manual Técnico desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos USEPA (2001).

### **3.4 Preparo de Amostra**

As amostras foram submetidas a estufa de circulação forçada de ar a 60 °C por 72h. Em seguida, estas foram cuidadosamente desfragmentadas, peneiradas, obtendo granulometria (< 2mm) e posteriormente transferidas para frascos descontaminados, para futuras análises. Estudos realizados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), afirmam que a granulometria está intimamente relacionada à avaliação das características mineralógicas de forma a verificar a presença de areia, silte e argila [105].

As análises foram desenvolvidas no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQA)/ da UFS, no Instituto de Tecnologia e Pesquisa do Estado de Sergipe utilizando ICP OES e no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM)/UFS utilizando a espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Os reagentes utilizados foram de grau de analítico, e as soluções foram preparadas utilizando água deionizada com resistência de  $18 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Para descontaminação dos materiais e vidrarias, para isso, foi utilizada solução de HCl 10% (v/v).

### 3.5 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais deste trabalho, estão descritos na **Tabela 3**.

**Tabela 3:** Equipamentos utilizados para análises.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>
Mufla	DigiMac
Agitador	Cintec
Centrífuga	Eppendorf
Balança analítica	Shimadzu
Purificador de água - osmose reversa	Gehaka
Espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Vis	Schimadzu
Espectrômetro de Emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (com configuração de vista axial) (ICP OES)	Varian
Estufa com circulação forçada de ar	Marconi

**Fonte:** Autoria própria (2023)

### 3.6 Reagentes e soluções

Foram utilizados reagentes de grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha): ácido clorídrico (HCl) 37% m m<sup>-1</sup>, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98% m m<sup>-1</sup>, tartarato de antimônio e potássio (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Sb) 99% m m<sup>-1</sup>, molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) 54% m m<sup>-1</sup>, ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) 99% m m<sup>-1</sup>,



hidróxido de sódio (NaOH) 99,6% m m<sup>-1</sup>, fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>), cloreto de sódio (NaCl). Para avaliar a exatidão e precisão do método analítico foi analisado o material de referência certificado (MRC) de sedimento de lago (BCR-684, EC/JRC) do *Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM), Geel, Bélgica.

Para a maioria das soluções preparadas, foi utilizada água deionizada, exceto para a fenolftaleína, onde usou-se álcool etílico a 95 % (v/v). Foi utilizado solução de ácido sulfúrico 50%, solução de tartarato de antimônio e potássio 5%, solução de molibdato de amônio 15%, solução de ácido ascórbico 30%, solução de ácido clorídrico 1 mol. L<sup>-1</sup>, solução de ácido clorídrico 3,5 mol. L<sup>-1</sup>, solução de hidróxido de sódio 1 mol. L<sup>-1</sup>, solução de cloreto de sódio 1 mol. L<sup>-1</sup> e solução de fenolftaleína 0,1% (m/v) (preparada com).

### **3.7 Fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico em sedimentos**

#### **3.7.1 Fósforo total (P<sub>T</sub>)**

Para a extração de fósforo total (P<sub>T</sub>), mediu-se 0,2 g da amostra de sedimento previamente seca, em seguida calcinou em temperatura de 450 °C, durante 3h. Após a calcinação, a amostra foi transferida para um tubo de polietileno com capacidade de 50 mL, contendo 20 mL de solução de HCl 3,5 mol. L<sup>-1</sup>, e agitada por 16h a suspensão de 125 rpm. Depois dessa etapa, a suspensão foi centrifugada a 4000 rpm durante 15 min, para separar o resíduo do extrato. Uma alíquota de 10 mL do extrato foi diluída para volume fixo de 20 mL em seguida, feita a determinação da concentração do fósforo total [78].

#### **3.7.2 Fósforo inorgânico (P<sub>i</sub>)**

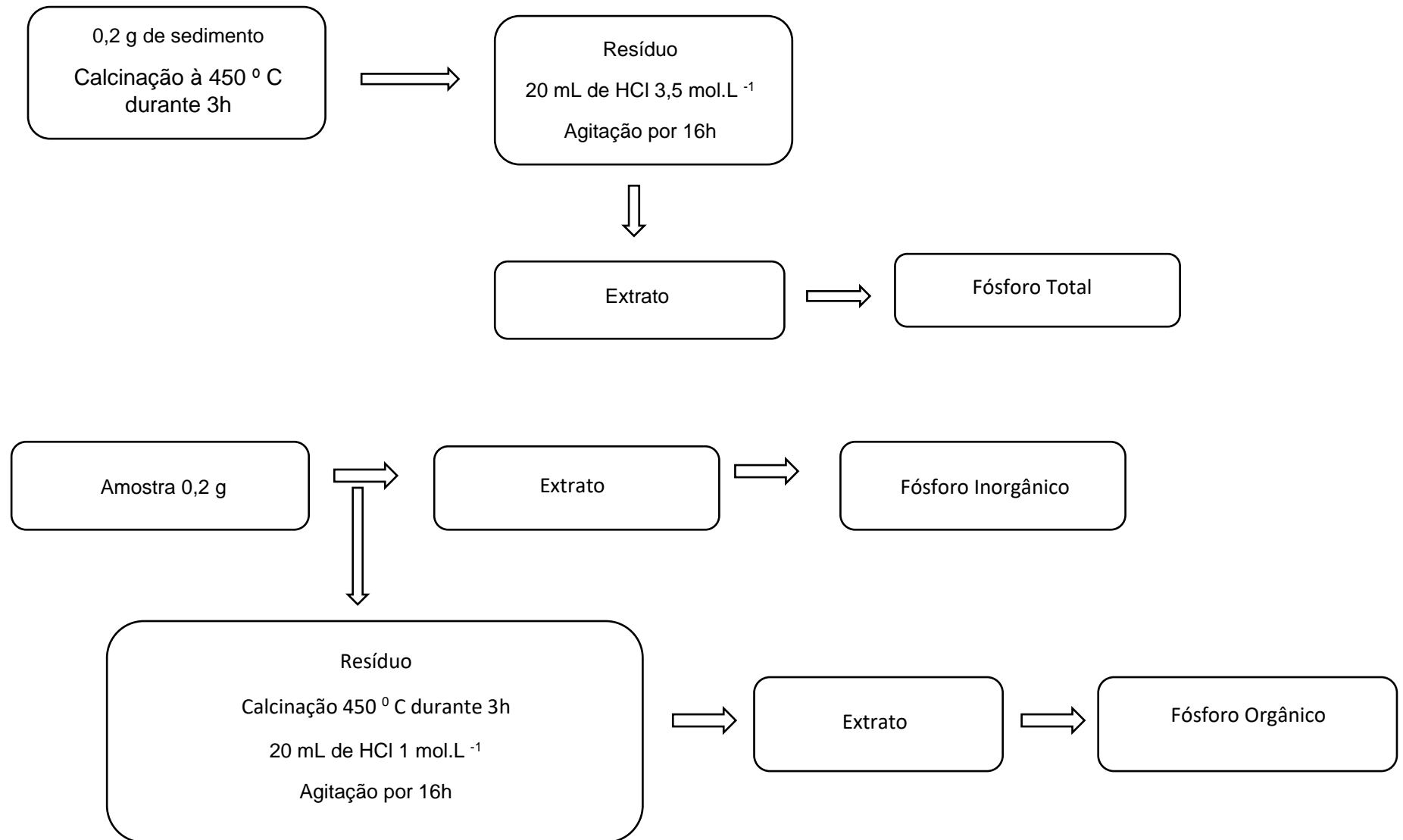
Para o fracionamento de fósforo inorgânico mediu-se 0,2 g da amostra de sedimento, previamente seca, transferiu para tubo de polietileno onde foi adicionado um volume de 20 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> sob agitação de 125 rpm por 16 h. O resíduo do extrato foi separado por centrifugação a 4000 rpm durante 15 min. (O resíduo separado foi utilizado para o fracionamento de fósforo orgânico). Uma alíquota de 10 mL do extrato foi recolhida, e diluída com água

deionizada para volume fixo de 20 mL, e em seguida feita a determinação da concentração de fósforo inorgânico [78].

### 3.7.3 Fósforo orgânico (Po)

Para a fração de fósforo orgânico, lavou-se o resíduo da etapa anterior (inorgânico) com água deionizada, centrifugou o extrato a 4000 rpm durante 5 min. (esse procedimento foi repetido mais duas vezes). Após a última centrifugação, descartou o extrato, transferiu o resíduo para cadinho e calcina-se a amostra a 450 °C por 3 h. Em seguida, as cinzas foram transferidas para frasco de polietileno onde adicionou-se um volume de 20 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão foi agitada a 125 rpm por 16 h, e posteriormente o extrato foi centrifugado a 4000 rpm durante 15 min. Uma alíquota do extrato foi diluída com água deionizada a volume fixo de 20 mL para a determinação da concentração de fósforo orgânico [78]. As etapas de fracionamento para todas as frações descritas anteriormente para determinação de P<sub>T</sub>, P<sub>I</sub> e P<sub>O</sub>, encontram-se descritas na **Figura 8**.

**Figura 9:** Etapas de fracionamento de  $P_T$ ,  $P_I$  e  $P_O$  utilizando o protocolo SMT, método adaptado de Willians *et al.* [78].



### 3.8 Fracionamento de fósforo não apatítico ( $P_{NAP}$ ) e apatítico ( $P_{AP}$ )

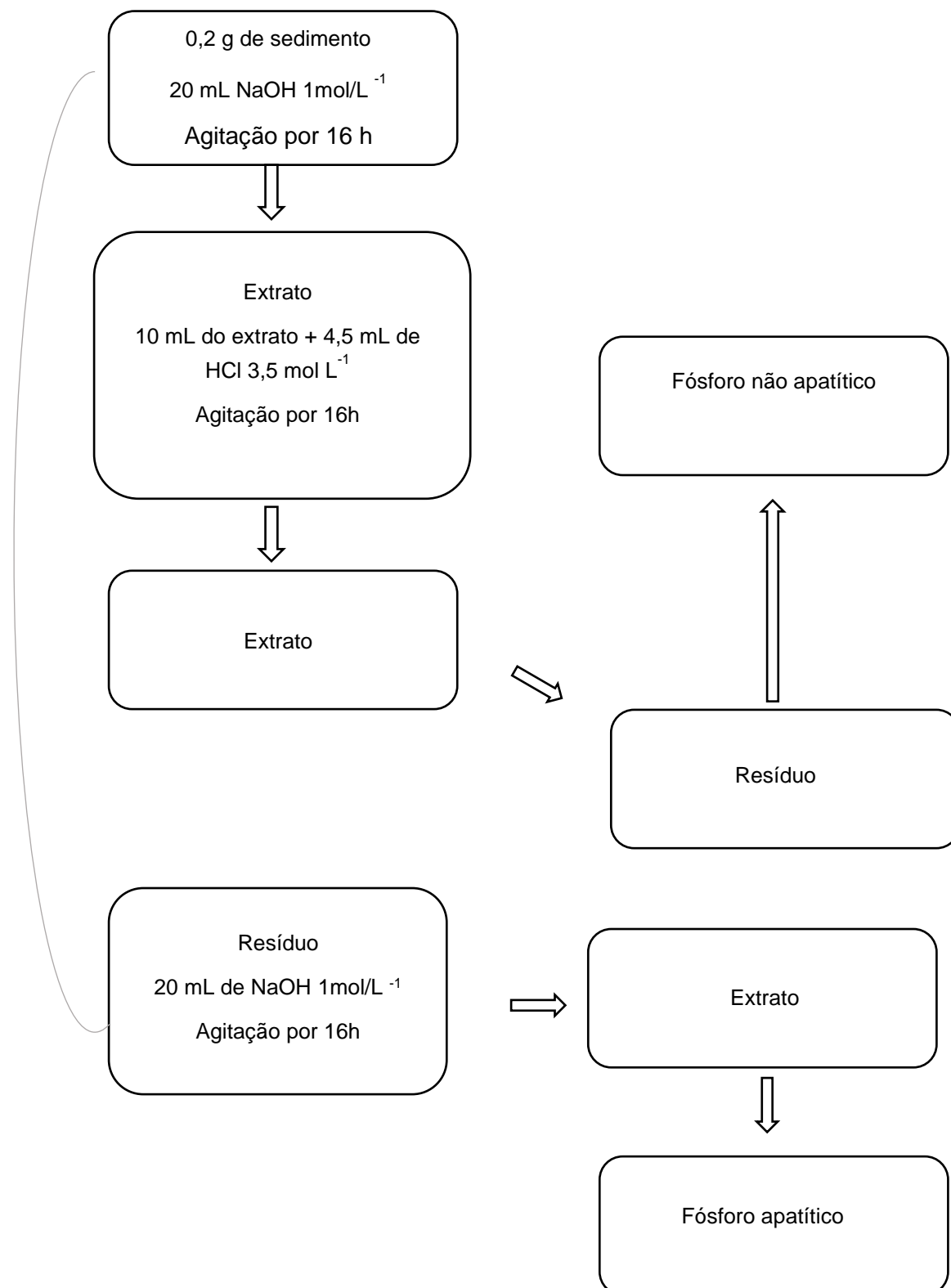
#### 3.8.1 Fósforo não apatítico ( $P_{NAP}$ ):

Para o fracionamento e determinação de  $P_{NAP}$  pesou 0,2 g de sedimento, previamente seco, em seguida, a amostra foi transferida para um tubo de polietileno com capacidade de 50 mL onde adicionou-se 20 mL de NaOH 1 mol/L<sup>-1</sup> e agitou-se a suspensão por 16h a 125 rpm. Em seguida, a suspensão foi centrifugada durante 15 min a 400 rpm, para a separação do extrato e o resíduo, que posteriormente foi utilizado para análise da fração  $P_{AP}$ . Foi retirada uma alíquota de 10 mL do extrato, e transferida para tubo de polietileno para posterior análise. Adicionou-se 4 mL de HCl 3,5 mol L<sup>-1</sup> e a suspensão foi agitada por 16h, após a agitação o extrato foi centrifugado a 4000 rpm durante 15 min. Uma alíquota do extrato foi diluída com água ultrapura a volume fixo de 20 mL para determinação da concentração de  $P_{NAP}$  [78].

#### 3.8.2 Fósforo apatítico ( $P_{AP}$ ):

Para determinação do  $P_{AP}$  lavou-se o resíduo da etapa da fração de  $P_{NAP}$  utilizando 12 mL de NaCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em seguida, centrifugou-se durante 5 min a 4000 rpm, esse procedimento foi repetido duas vezes, a fim de garantir melhor obtenção do resíduo. Após a última centrifugação, foi adicionado 20 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> ao resíduo, agitou-se por suspensão durante 15h a 4000 rpm, uma alíquota de 10 mL foi diluída para volume fixo de 20 mL com água ultrapura, para determinação do  $P_{AP}$  [78].

**Figura 10:** Etapas de fracionamento de fósforo não apatítico ( $P_{NAP}$ ) e apatítico ( $P_{AP}$ ) utilizando o protocolo SMT, método adaptado de Williams *et al.* [78]



**Fonte:** Autoria própria (2023)

### 3.9 Determinação das concentrações de fósforo

Para a determinar as concentrações das frações de fósforo, foram adicionados aos extratos o volume de 2 mL de reagente misto, que consistiu numa mistura entre as soluções com valores percentuais correspondentes a 50% de ácido sulfúrico, 5 % de tartarato de antimônio e potássio, 15% de molibdato de amônio e 30 % de ácido ascórbico. O reagente misto foi preparado no momento da análise química, obedecendo a ordem de adição de cada solução. Após adição do reagente misto, os extratos ficaram em repouso por 30 minutos. Posteriormente, o fósforo foi determinado como ortofosfato, através da espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta e visível (UV-Vis), com medida de absorvância em 885 nm [106].

### 3.10 Extração e determinação de Al, Fe e material orgânico

Para extração do Al e Fe, inicialmente as amostras foram secas em estufa fechada com circulação de ar a 60 °C, posteriormente, mediu-se 0,5 g de sedimentos e transferiu-se para frascos extratores de politetrafluoretileno (PTFE). Adicionou-se 4 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1) e 10 mL de HCl (1:5) em seguida, o sistema foi aquecido em bloco digestor em sistema fechado (modelo TE007 A TECNAL, São Paulo, Brasil) por 30 min a 95° C [107].

Posteriormente, os extratos foram resfriados por 30min, filtrados com papel quantitativos, e transferidos para balões volumétricos de 50 mL, sendo aferidos com água deionizada. Os extratos foram transferidos para frascos de polietileno, previamente descontaminados, para posterior análise. Os analitos foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. As linhas espectrais de emissão atômica usadas foram: (Al) 392,152 nm e (Fe) 259,940 nm [107].

Para determinação do teor de matéria orgânica (MO), foi realizado o processo de perda de massa por calcinação, ou seja, uma análise gravimétrica. Inicialmente, mediu-se 4 g das amostras, em seguida, foram submetidas a temperatura de 350° C por 3 horas. Após, as amostras foram postas em dessecador, até atingir temperatura ambiente. Em temperatura ambiente, as

amostras foram pesadas novamente, e a diferença de massa antes e após o aquecimento, correspondeu a matéria orgânica, conforme descrito na **Equação 2**.

$$\% MO = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

### 3.11 Eficiência do método

O limite de detecção (LoD) corresponde à concentração mínima de um analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Enquanto o limite de quantificação (LoQ) é a menor concentração de um analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão. Os limites de detecção e quantificação foram determinados para cada forma de fósforo. Para avaliar a exatidão e precisão do método analítico, foi analisado utilizando o material de referência certificado (MRC) de sedimento de lago (BCR-684, EC/JRC-IRMM) [78]. O BCR-684 é um sedimento fluvial com teores de fósforo extraível certificados seguindo o Protocolo SMT.

Conforme fora mensurado, esta amostra foi adquirida pelo Instituto de Materiais de Referência e Medições (*Institute for Reference Materials and Measurements* - IRMM), sendo o material coletado no rio Pó na Itália. Além disso, foi elaborado no Centro Comum de Pesquisa (ISPRA), podendo ser considerado um material de referência de sedimentos homogêneo e estável para estudos de fracionamento de fósforo [82]. O valor da concentração encontrado foi comparado com os valores de referência para obter a porcentagem de concordância (%C<sub>M</sub>). Apresentado na **Tabela 4**. Calculado de acordo com a **Equação 3**.

$$\%C_{MRC} = \frac{\text{Valor encontrado}}{\text{Valor certificado}} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

### 3.12 Análise estatística

As análises de correlação, análise de regressão linear, PCA e HCA, foram realizadas usando o software *Origin* 9.0 e o *Statistic* 6.0. O valor  $\alpha$  foi adotado para todos os testes estatísticos, com nível de confiança de 95%. Para testar a eficiência do método do valor predito pelo valor calculado, foi aplicado o teste *t-Student*. E foi constatado que não há uma diferença significativa entre os valores preditos e os valores calculados.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Eficiência do método analítico

O processo de eficiência do método, garante o nível de confiabilidade dos resultados apresentados. Para o estabelecimento dos limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$  e  $P_{NAP}$ , usou-se as seguintes equações, respectivamente:  $LoD = 3s/a$  e  $LoQ = 10s/a$  onde (a) é a inclinação da reta, (s) o desvio padrão da absorvância e os números 3 e 10 correspondem a um valor estatístico eleito com confiabilidade de 99,7%. Neste trabalho, valores de LoD e LoQ obtidos foram determinados a partir da análise de dez brancos analíticos, e seus valores variaram entre  $0,80 \pm 0,01$  e  $1,13 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $2,60 \pm 0,01$  e  $3,24 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

O processo de eficiência do método analítico foi avaliada pelo percentual obtido pela razão entre o valor encontrado e o valor certificado para cada fração de fósforo, utilizando o material de referência certificado (MRC) de sedimento de lago (BCR-684, EC/JRC-IRMM) [78].

Contudo, os valores de concordância variaram entre 98% a 105%, mostrando-se eficientes frente a complexidade da matriz analisada, conforme apresentado na **Tabela 4**. Valores semelhantes foram encontrados em análises na literatura em um dos trabalhos desenvolvidos por Pardo, *et al.* [108].

**Tabela 4:** Resultados da análise do material de referência certificado de lago (BCR-684), LoD, LoQ e porcentagem de concordância utilizando o protocolo SMT

	Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$C_{MRC}$ (%)	LoD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	LoQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$P_T$	$1373 \pm 35$	$1388 \pm 38$	$101 \pm 8$	$0,80 \pm 0,01$	$2,60 \pm 0,01$
$P_I$	$1113 \pm 24$	$1136 \pm 35$	$102 \pm 12$	$0,96 \pm 0,01$	$2,98 \pm 0,01$
$P_O$	$209 \pm 9$	$221 \pm 18$	$105 \pm 5$	$0,97 \pm 0,01$	$3,24 \pm 0,01$
$P_{AP}$	$536 \pm 28$	$541 \pm 7$	$98 \pm 5$	$1,13 \pm 0,01$	$3,06 \pm 0,01$
$P_{NAP}$	$549 \pm 10$	$550 \pm 12$	$100 \pm 7$	$0,97 \pm 0,01$	$2,97 \pm 0,01$

## 4.2 Determinação das concentrações de fósforo total, inorgânico, orgânico, apatítico e não apatítico

As frações de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$  e  $P_{NAP}$  nos sedimentos foram determinadas através do protocolo *Standards Measurements and Testing* (SMT), através do método proposto por Williams, *et al.* (1976) [78]. As concentrações de fósforo total e das frações obtidas, estão descritas na **Tabela 5**.

Partindo da eficiência do método analítico supracitado foram determinadas as concentrações de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$  e  $P_{NAP}$ . Como ilustrada nas **Figuras 10 e 13**. Os pontos amostrais P16, P17 e P18 apresentaram menores concentrações de fósforo total  $40,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $16,7 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $40,9 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Já os pontos P01, P09 e P10 apresentaram as maiores concentrações de fósforo total  $349 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $344 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $381 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Para a fração de fósforo apatítico as concentrações variaram entre  $277 \mu\text{g g}^{-1}$  à  $0,37 \mu\text{g g}^{-1}$  o não apatítico entre  $96,79 \mu\text{g g}^{-1}$  à  $3,91 \mu\text{g g}^{-1}$ . Foram encontrados valores semelhantes apresentado por Pires *et al.*, (2018)[109]. Além disso, a somatória percentual do  $P_I$  e  $P_O$  sempre apresentaram valor satisfatório, acima de 80%, como mostrado na **Tabela 5**.

**Tabela 5:** Concentrações de fósforo total, orgânico, inorgânico apatítico e não apatítico e somatório das respectivas frações nos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe

	PT ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	PI ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	PO ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$\Sigma$ PO + PI ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	P <sub>AP</sub> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	P <sub>NAP</sub> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$\Sigma$ P <sub>NAP</sub> + P <sub>AP</sub> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
P01	349 ± 34	302 ± 15	54 ± 2	357	277 ± 2	5 ± 0	282 ± 2
P02	192 ± 7	105 ± 8	91 ± 5	196	58 ± 3	28 ± 0	86 ± 3
P03	150 ± 1	26 ± 1	87 ± 0	123	10 ± 0	16 ± 1	27 ± 1
P04	46 ± 0	18 ± 3	21 ± 0	40	10 ± 0	4 ± 0	14 ± 0
P05	107 ± 9	58 ± 1	57 ± 11	116	38 ± 0	11 ± 0	49 ± 1
P06	107 ± 7	49 ± 2	28 ± 3	82	15 ± 0	33 ± 0	48 ± 0
P07	54 ± 9	37 ± 0	17 ± 1	55	7 ± 0	26 ± 3	34 ± 4
P08	171 ± 6	90 ± 11	51 ± 7	141	35 ± 10	49 ± 5	84 ± 15
P09	343 ± 10	189 ± 5	135 ± 3	324	72 ± 1	90 ± 2	163 ± 2
P10	381 ± 16	292 ± 8	115 ± 8	408	137 ± 9	96 ± 10	233 ± 7
P11	234 ± 7	158 ± 16	47 ± 2	206	142 ± 22	43 ± 2	185 ± 22
P12	226 ± 8	134 ± 18	68 ± 1	202	78 ± 11	40 ± 6	118 ± 7
P13	291 ± 3	213 ± 15	68 ± 3	281	169 ± 22	46 ± 0	216 ± 22
P14	42 ± 6	24 ± 3	21 ± 2	46	14 ± 3	12 ± 4	26 ± 4
P15	121 ± 8	74 ± 6	26 ± 4	100	25 ± 2	51 ± 7	77 ± 8
P16	40 ± 4	28 ± 5	16 ± 1	44	11 ± 1	16 ± 3	27 ± 2
P17	16 ± 1	11 ± 1	7 ± 0	18	0,37 ± 0	12 ± 0	12 ± 0
P18	40 ± 0	18 ± 2	21 ± 3	40	2,37 ± 1	13 ± 0	15 ± 1
P19	174 ± 10	69 ± 9	72 ± 7	141	8 ± 1	61 ± 1	69 ± 0
<b>Média</b>	162	100	52	153	58	34	92
<b>Desvio padrão</b>	115	91	35	117	73	26	83
<b>Máximo</b>	381	302	135	408	277	96	282
<b>Mínimo</b>	16	11	7	18	0,37	4	12

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)

**Fonte:** Autoria Própria (2023)

Nas concentrações de P<sub>T</sub>, P<sub>I</sub>, P<sub>O</sub>, P<sub>AP</sub> e P<sub>NAP</sub> descritos na **Tabela 5**. Conforme fora mencionado, os pontos P01, P09 e P10 apresentaram as maiores concentrações de fósforo total de 349, 344 e 381  $\mu\text{g g}^{-1}$ ,

respectivamente. Além disso, todos esses pontos referem-se ao rio Sergipe, distribuído nos municípios de Carira, Riachuelo e Laranjeiras, respectivamente. O ponto P10 apresentou maior concentração de  $P_T$  e refere-se ao município de Laranjeiras, esse resultado provavelmente pode ser associado as principais fontes econômicas distribuídas no município e nas proximidades como: fábrica de fertilizantes e cimentos, produção de açúcar e álcool relacionada a grande plantio de cana de açúcar no local, além disso também é o produtor de petróleo [46] [103]. Sendo assim, há forte indicativo que esse rio recebe maior impacto causado por atividades antropogênicas, além disso, esse município está mais iminente a grande urbanização.

O P01 refere-se ao município de Carira, este tem como principal fonte econômica, a agricultura, e é um dos maiores produtores de milho do estado. Fanelli, Blomquist e Hirsch, (2018) [54], afirmaram que as atividades agrícolas contribuem significativamente para elevadas concentrações de nutrientes nos solos e conseqüentemente podendo ser lixiviado para os rios.

Já o ponto P09 está localizado no município de Riachuelo, e possui como principal fonte econômica Indústria de petróleo e criação de gado. Segundo Quevedo e Paganini, (2011) [2] as indústrias podem gerar grande disponibilidade de fósforo nos rios, principalmente através dos seus efluentes industriais, que possuem grandes quantidades de grupos fosfatos presentes.

Por outro lado, os pontos amostrais P16, P17 e P18 apresentaram menores concentrações de fósforo total de 40,2; 16,4 e 40,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, esses valores referem-se aos pontos de amostragem do Rio Pitanga, Poxim Mirim e Poxim Acú do município de São Cristovão. As principais fontes econômicas do município são, as fontes de água mineral, pesca de peixes, mariscos, camarões e a avicultura [103].

A amostragem do P17 foi realizada na nascente do rio, sendo esse local onde há maior fluxo e correnteza de água, fazendo com que os nutrientes ali depositados passem para o canal de escoamento do rio [74]. Esse pode ser um motivo para a concentração baixa deste elemento. Os pontos P17 e P18 também apresentaram concentrações próximas, e pode estar associada a concentração natural de fósforo. Além disso, esses pontos apresentam indicativo que há pouca influência de atividade antropogênica.

As maiores concentrações de  $P_i$  correspondem a P1, P10 e P13 com valores de 303, 292 e 213  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, o ponto P01 refere-se ao Rio Sergipe localizado no município de Carira. A concentração de fósforo inorgânico encontrada deve estar associada as atividades agrícolas desenvolvidas no município, uma vez que, o município é o maior produtor de milho do estado, apresentando forte indicativo de maior consumo de insumos agrícolas e conseqüentemente maior aporte de fósforo inorgânico. Para Paerl, *et al.* (2016) [5], a presença de fósforo inorgânico também está associada ao descarte inadequado de efluentes domésticos.

O ponto amostral P10 refere-se ao Rio Sergipe no município Laranjeiras, a elevada concentração de fósforo inorgânico, já era esperada, devido ao grande potencial de indústrias existente na região. Já o ponto P13, também localizado no Rio Sergipe, refere-se ao município de Barra dos Coqueiros, que tem como principal fonte econômica o turismo, construção civil e indústrias, localizado a apenas 9,2 km de distância da Capital Sergipana. O município de Barra dos Coqueiros pode sofrer com interferências antropogênicas, e possivelmente está mais disponível a poluição por efluente industrial.

A fração de fósforo inorgânico com menores concentrações estão nos pontos P04, P17 e P18, com valores obtidos de 18,8; 11,9 e 18,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, sendo referente aos rios Riacho Pucabi, Poxim Mirim e Poxim Acú. O P04 localizado no município de Malhador, onde a principal fonte econômica tem sido a agropecuária. Apresenta indicativo que não há grandes impactos antropogênicos. O P17 e P18 localizados no município de São Cristovão, são fortes candidatos a apresentarem baixas concentrações de fósforo inorgânico, pelos mesmos motivos de terem apresentado baixa concentração de fósforo total.

A fração apatítica e não apatítica, correspondem ao fósforo inorgânico, com maiores concentrações nos pontos P01, P10 e P13 282, 233 e 216  $\mu\text{g g}^{-1}$  respectivamente, esses pontos refere-se aos municípios de Carira, Laranjeiras e Barra dos Coqueiros. Já era esperado, maiores concentrações de  $P_{AP}$  e  $P_{NAP}$  nesses pontos, visto que, a apatita e não apatita referem-se à fração de fósforo inorgânico.

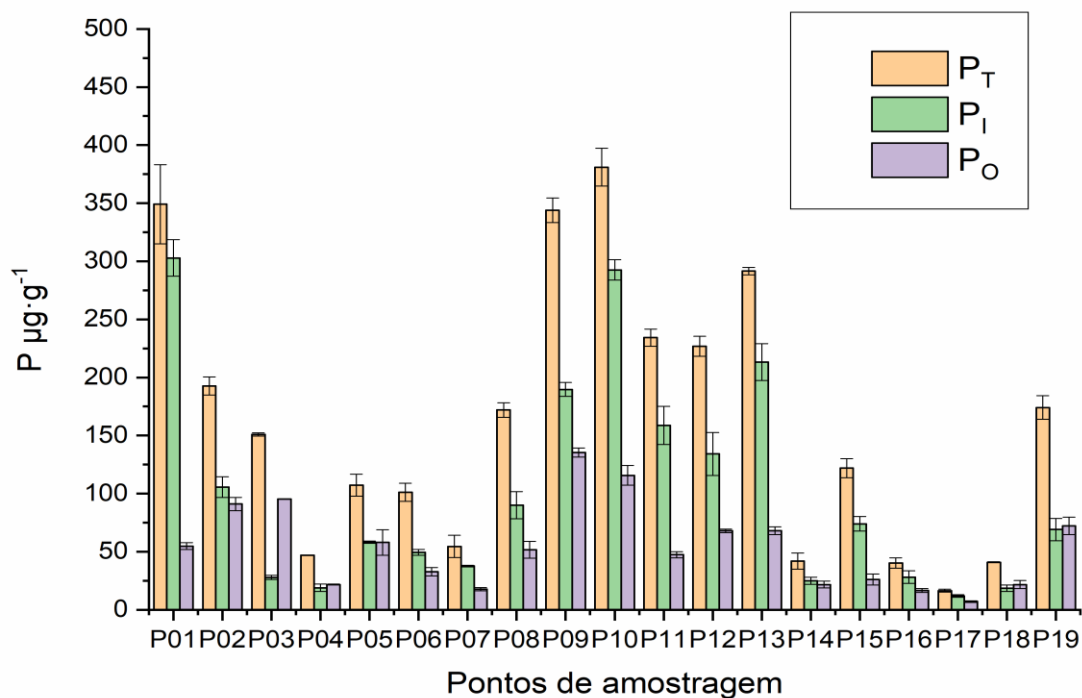
A apatita é um mineral presente no grupo dos fosfatos, constituído por algumas variedades como: hidroxiapatita, fluorapatite, e clorapatite que

possuem em suas estruturas cristalinas, elevadas concentrações de íons ( $\text{OH}^-$ ), ( $\text{F}^-$ ) e ( $\text{Cl}^-$ ) respectivamente. Esta fração, inclui todas as frações de fósforo ligados aos oxi-hidroxidos de ferro. Já a fração não apatita, refere-se a todas as frações ligadas aos carbonatos, bem como, todas as frações residuais da matriz mineralógica de fósforo ligado ao ferro e alumínio. (o fósforo inorgânico nada mais é do que a soma do apatítico com o não apatítico) [52].

A fração orgânica, apresentou concentrações relativamente baixas, se comparadas com as concentrações de  $P_T$  e  $P_I$ , no entanto, quatro pontos se destacaram por apresentarem concentrações acima das concentrações de fósforo inorgânico, P03, P04, P18 e P19 com valores de 95,3; 21,71 e 72,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. O P03 corresponde ao Rio Jacoca, no município de Ribeirópolis, a principal fonte econômica do município é a agricultura e pecuária [103].

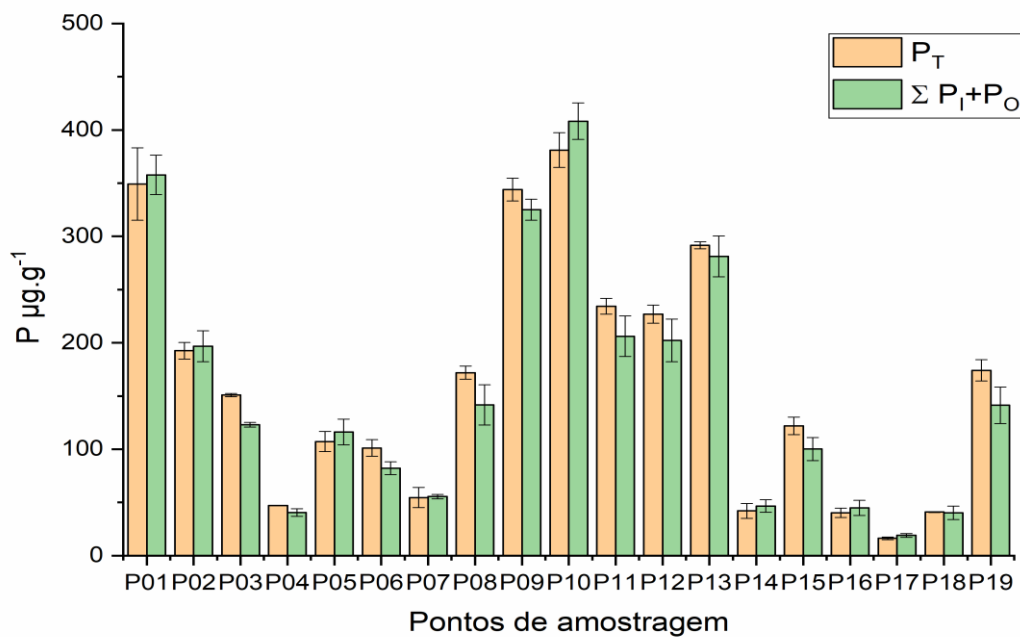
Para o P04, referente ao Riacho Pucabi, no município de Malhador, também possui a agropecuária como principal fonte econômica [103]. Os pontos P18 e P19 corresponderam ao Rio Poxim Acú na parte descendente e na parte ascendente da bacia, respectivamente. O ponto P19 apresentou concentração maior de  $P_O$  se comparado ao P18. Essas concentrações devem estar relacionadas a poluição com índice majoritário de natureza orgânica. As concentrações das frações de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{NAP}$  e  $P_{AP}$  e seus respectivos desvios padrões, estão descritas na **Figura 10 e 13**. Além disso, na **Figura 10**, foi possível observar o  $P_I$  presente de forma majoritária, para a maioria dos pontos de amostragem.

**Figura 11:** Histograma de fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe



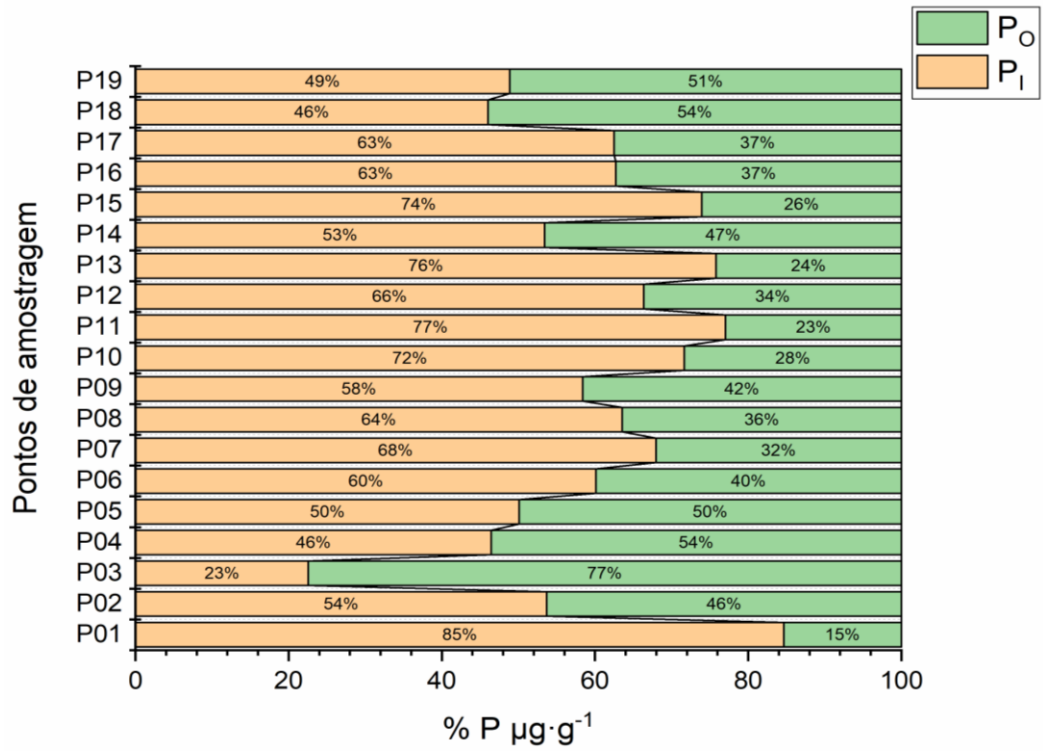
Fonte: Autoria Própria (2023)

**Figura 12:** Histograma de concentração de  $P_T$  e somatória das frações de  $P_I$  e  $P_O$



Fonte: Autoria Própria (2023)

**Figura 13:** Histograma de porcentagem de  $P_O$  e  $P_I$  presentes no teor de  $P_T$  da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe



Fonte: Autoria Própria (2023)

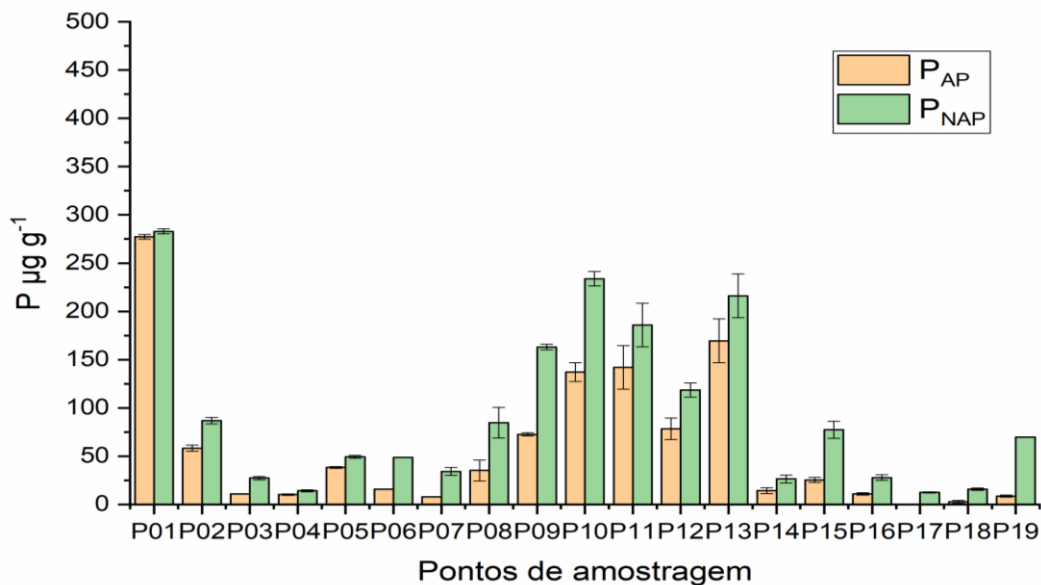


Em um dos seus estudos, Fonseca, (2019) [110], determinou as concentrações de fósforo em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba, e constatou que os sedimentos distribuídos ao longo da bacia hidrográfica do Rio sofrem influências antropogênicas, provenientes principalmente de atividades industriais e agrícolas.

Ainda sobre os recursos hídricos e os estudos de sedimentos, Canuto, (2012) [111], determinou a concentração de fósforo em sedimentos no reservatório da Marcela, contudo, observa-se que apesar das concentrações de fósforo serem elevadas, ainda apresentaram condições favoráveis dos níveis de concentração de fósforo. Vale ressaltar, que ambos os estudos, utilizaram o mesmo método analítico e estatístico, para melhor compreensão dos resultados. Além disso, os valores das concentrações de fósforo encontrados por Fonseca e por Canuto, foram maiores que as concentrações de fósforo do presente estudo.

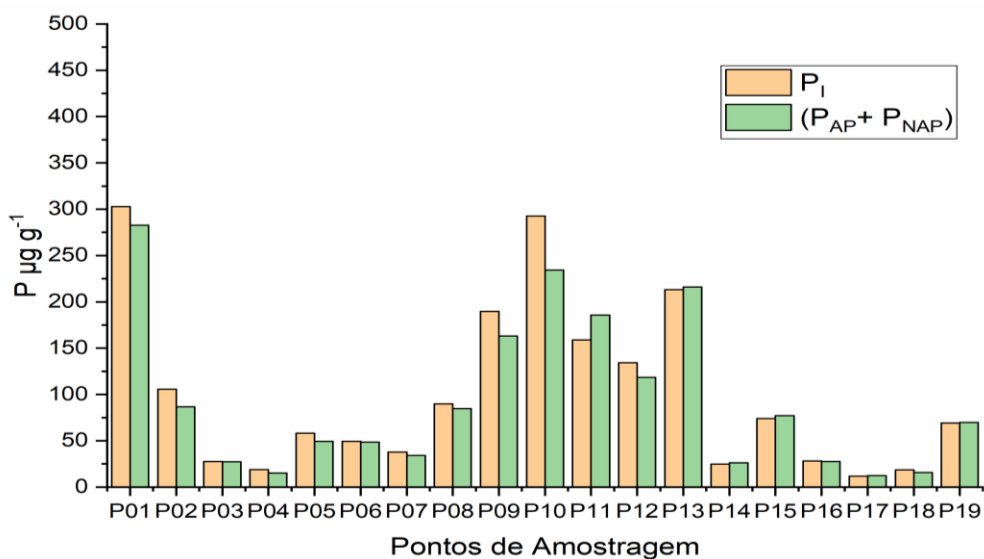
Nesse trabalho, foi possível observar a distribuição obtida para fósforo seguindo o Protocolo SMT indica que o  $P_i$  foi a fração principal e apresenta-se sempre superior a 50% frente ao  $P_o$  para todos os pontos de amostragem estudados, exceto (P03, P04, P18 e P19). **Figura 12.** Para Owenes e Walling (2002) [112] o enriquecimento de  $P_i$  em sistemas aquáticos pode ter sido principalmente, devido lançamento de efluentes domésticos. Observa-se que o  $P_i$  e o  $P_o$  variaram entre (18,41% e 86,76); (15,70 e 63,15%), respectivamente do  $P_T$ . Contudo, a somatória dessas frações frente ao  $P_T$ , apresentaram uma forte correlação ( $r = 0,9895$ ) **Figura 11.**

**Figura 14:** Histograma de concentrações das frações de  $P_{AP}$  e  $P_{NAP}$  dos sedimentos presentes na Bacia hidrográfica do Rio Sergipe.



Fonte: Autoria Própria (2023)

**Figura 15:** Histograma de somatória das concentrações  $P_{NAP}$  e  $P_{AP}$  comparada ao  $P_I$  presentes nos sedimentos da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe



Fonte: Autoria Própria (2023)

### 4.3 Determinação das concentrações de Fe, Al e matéria orgânica

Foram determinadas as concentrações de Fe, Al e MO presentes nos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, os teores de Fe variaram

entre 0,12 e 4,88 %, entre 2,69 e 6,96 % para Al, e para matéria orgânica esteve entre 0,18 e 2,94 %, como disposto na **Tabela 6**.

**Tabela 6:** Concentrações de Fe, Al e MO dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe

<b>Pontos de amostragem</b>	<b>Fe %</b>	<b>Al %</b>	<b>MO %</b>
<b>P01</b>	2,92 ± 0,05	6,42 ± 0,16	0,61 ± 0,05
<b>P02</b>	2,53 ± 0,04	4,56 ± 0,10	1,52 ± 0,06
<b>P03</b>	4,88 ± 0,06	5,80 ± 0,86	0,64 ± 0,07
<b>P04</b>	0,77 ± 0,01	2,94 ± 0,67	0,26 ± 0,01
<b>P05</b>	0,92 ± 0,05	3,36 ± 0,19	0,99 ± 0,12
<b>P06</b>	2,58 ± 0,42	3,68 ± 0,62	0,18 ± 0,01
<b>P07</b>	1,00 ± 0,10	2,69 ± 0,24	2,08 ± 0,07
<b>P08</b>	1,13 ± 0,03	5,86 ± 0,01	0,51 ± 0,10
<b>P09</b>	3,23 ± 0,05	6,96 ± 0,43	1,75 ± 0,01
<b>P10</b>	2,93 ± 0,15	6,33 ± 0,53	2,07 ± 0,11
<b>P11</b>	0,91 ± 0,01	5,28 ± 0,37	1,26 ± 0,05
<b>P12</b>	1,22 ± 0,06	5,85 ± 0,01	0,31 ± 0,01
<b>P13</b>	1,36 ± 0,05	5,85 ± 0,01	0,66 ± 0,08
<b>P14</b>	0,82 ± 0,14	5,86 ± 0,01	0,47 ± 0,14
<b>P15</b>	2,03 ± 0,10	5,83 ± 0,03	0,96 ± 0,14
<b>P16</b>	0,94 ± 0,02	5,85 ± 0,01	0,51 ± 0,01
<b>P17</b>	0,33 ± 0,03	5,85 ± 0,01	0,31 ± 0,04
<b>P18</b>	0,12 ± 0,01	5,86 ± 0,01	1,88 ± 0,02
<b>P19</b>	0,15 ± 0,01	6,07 ± 0,3	2,94 ± 0,39
<b>Média</b>	1,61	5,31	1,04
<b>Desvio padrão</b>	1,25	1,23	0,78
<b>Mínimo</b>	0,12	2,69	0,26
<b>Máximo</b>	4,88	6,96	2,94

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)

**Fonte:** Autoria Própria (2023)

Estes metais, apresentados na **Tabela 6**, podem ser encontrados na natureza, como óxidos de ferro ou de alumínio, e são os principais responsáveis pelo processo de adsorção do fósforo [62]. A matéria orgânica é uma das variáveis importantes para avaliar níveis de estado trófico da água, uma vez que, um ambiente aquático eutrofizado, apresente elevada concentração de matéria orgânica e conseqüentemente, escassez de oxigênio [67]. Além disso, a matéria orgânica pode contribuir para liberação de fósforo para a coluna da água, já que os ácidos orgânicos se associam aos metais Fe e Al, e anulam o processo de adsorção do fósforo.

Além disso, Mcdowell *et al.* (2001) [74] aborda em um dos seus estudos, que as concentrações de fósforo tendem a aumentar na parte ascendente da Bacia Hidrográfica, e diminuir na parte descendente, esse efeito é atribuído a maior diluição da água e conseqüentemente menor concentração de sedimentos e fósforo.

Em um dos estudos desenvolvidos por Silva, (2019) [113] obteve resultados das concentrações de metais traço em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Japarutuba, semelhantes aos encontrados nesse trabalho. Já Silveira, (2014) [113] analisou parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água na bacia hidrográfica do Rio Sergipe, contudo, as concentrações dos analitos de interesse, apresentaram-se elevadas, classificando, portanto, como água contaminada. Vale ressaltar, que a matriz de análise utilizada por Silveira, (2014) difere da matriz do presente estudo.

#### **4.4 Análise de correlação de Spearman**

Através da análise de correlação de *Spearman* foi possível investigar o processo de adsorção do fósforo nos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe. Desta forma, foi possível observar o grau de correlação entre as amostras para casos monotônicos. Para a análise utilizou-se as concentrações de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$ ,  $P_{NAP}$ , Fe, Al e MO, como apresentadas na **Tabela 5 e 6**. Os valores de correlação estão descritos na matriz de correlação de *Spearman* na **Tabela 7**. Os valores destacados em negrito representam uma correlação positiva.

**Tabela 7:** Matriz de correlação de *Spearman* entre as concentrações de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$ ,  $P_{NAP}$ , Fe, Al e MO da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe

	$P_T$	$P_I$	$P_O$	$P_{AP}$	$P_{NAP}$	Fe	Al	MO
$P_T$	1,00							
$P_I$	<b>0,94</b>	1,00						
$P_O$	<b>0,82</b>	<b>0,66</b>	1,00					
$P_{AP}$	<b>0,55</b>	<b>0,56</b>	<b>0,51</b>	1,00				
$P_{NAP}$	<b>0,83</b>	<b>0,90</b>	<b>0,56</b>	0,30	1,00			
Fe	<b>0,61</b>	<b>0,60</b>	<b>0,63</b>	0,34	<b>0,53</b>	1,00		
Al	0,40	0,37	0,32	0,35	0,22	0,12	1,00	
MO	0,35	0,30	0,35	0,44	0,01	0,015	0,20	1,00

Fonte: Autoria Própria (2023)

A partir da **Tabela 7** foi possível observar correlações positivas (*Spearman*,  $p < 0,05$ ) entre  $P_T$  e  $P_I$  ( $r = 0,94$ ),  $P_T$  e  $P_O$  ( $r = 0,82$ ),  $P_T$  e Fe ( $r = 0,61$ ), mostrando um coeficiente de correlação entre 0,61 e 0,94 correlação moderada a muito forte. É possível observar correlação baixa entre  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ , Fe, e Al com a MO, ( $r < 0,50$ ). Esse resultado apresenta um forte indicativo de pouca quantidade de MO nas amostras analisadas.

A concentração de Fe apresentou correlação moderada com o  $P_O$  ( $r = 0,63$ ), e com o  $P_I$  ( $r = 0,60$ ). Já a concentração de Al, apresentou correlação fraca com  $P_I$  ( $r = 0,37$ ) e com  $P_O$  ( $r = 0,32$ ). A fração apatítico ( $P_{AP}$ ) apresentou correlação moderada com o  $P_I$  ( $r = 0,56$ ) e baixa correlação com Fe ( $r = 0,34$ ) e com o Al ( $r = 0,35$ ). Já o não apatítico ( $P_{NAP}$ ) apresentou forte correlação com o  $P_I$  ( $r = 0,90$ ) e correlação moderada com o Fe ( $r = 0,53$ ). Além de apresentar, baixa correlação com o Al ( $r = 0,22$ ). A análise de correlação é utilizada para identificar fatores que controlam a distribuição e mobilidade dos metais nos sedimentos.

#### 4.5 Análise multivariada de dados

A análise multivariada de dados foi realizada a partir da análise componente principal (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA). A

matriz de correlação foi descrita em 19 x 8, em que, 19 corresponde ao número de pontos amostrais e 8 ao número de variáveis obtidas, referente as concentrações de  $P_T$ ,  $P_I$ ,  $P_O$ ,  $P_{AP}$ ,  $P_{NAP}$ , Fe, Al e MO. Os dados foram pré processados usando autoescalamento.

#### 4.5.1 Análise de componentes principais (PCA)

Com a finalidade de identificar padrões de reconhecimento entre as variáveis analisadas e os pontos de amostragem. As variáveis originais foram transformadas nas componentes principais, através das combinações lineares.

A PCA resultou em dois primeiros componentes principais (PC), que explicaram um total de 72,86% da variância total dos dados, sendo suficiente para descrever os resultados ambientais. A PC1 representou 55,26% e a PC2 com 17,60% da variância total dos dados. Logo, as duas principais componentes são suficientes para explicar a variância total, conforme apresentado na **Tabela 8**. As **Figuras 15, 16 e 17** explicam os resultados das variáveis analisadas. Para critério de análise será considerado um valor de peso em módulo maior do que 0,40, como valor significativo para as discussões dos resultados.

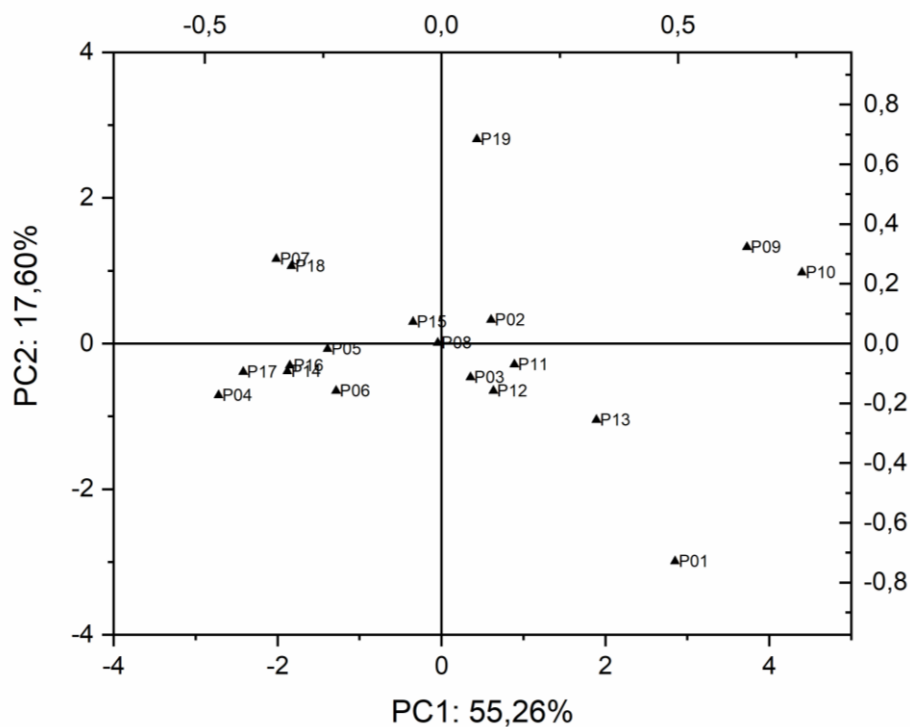
A PC1 possui os maiores pesos positivo para  $P_T$  (0,47),  $P_I$  (0,43),  $P_O$  (0,40), A fração  $P_{AP}$  e  $P_{NAP}$  não apresentaram pesos significativos. A MO apresenta-se na composição da PC2 com peso positivo de (0,68). Com isso, entende-se que quanto maior a concentração dos analitos, maior o deslocamento deles para a parte positiva ou negativa do eixo da PCA. Além disso, a distribuição de  $P_T$  está relacionada a todas as frações na PC1. Pardo, *et al.* (2003) [13] também observaram efeitos semelhantes, ao estudarem o fracionamento de fósforo e a correlação com a composição da amostra. A PC2 apresenta 17,60% da variância total com valores de pesos opostos para Al e o MO.

**Tabela 8:** Pesos das variáveis para os dois primeiros componentes principais

Frações	PC1	PC2
$P_T$	0,47	-0,08
$P_I$	0,43	-0,02
$P_O$	0,40	0,19
$P_{AP}$	0,34	0,44
$P_{NAP}$	0,35	-0,44
<b>Fe</b>	0,27	-0,19
<b>Al</b>	0,28	0,01
<b>MO</b>	0,15	0,68
<b>Variância total (%)</b>	55,26	17,60
<b>Variância acumulada</b>	55,26	72,86

Fonte: Autoria Própria (2023)

**Figura 16:** Gráfico de escores para os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2) para as variáveis determinadas nos sedimentos superficiais da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe.



Fonte: Autoria Própria (2023)

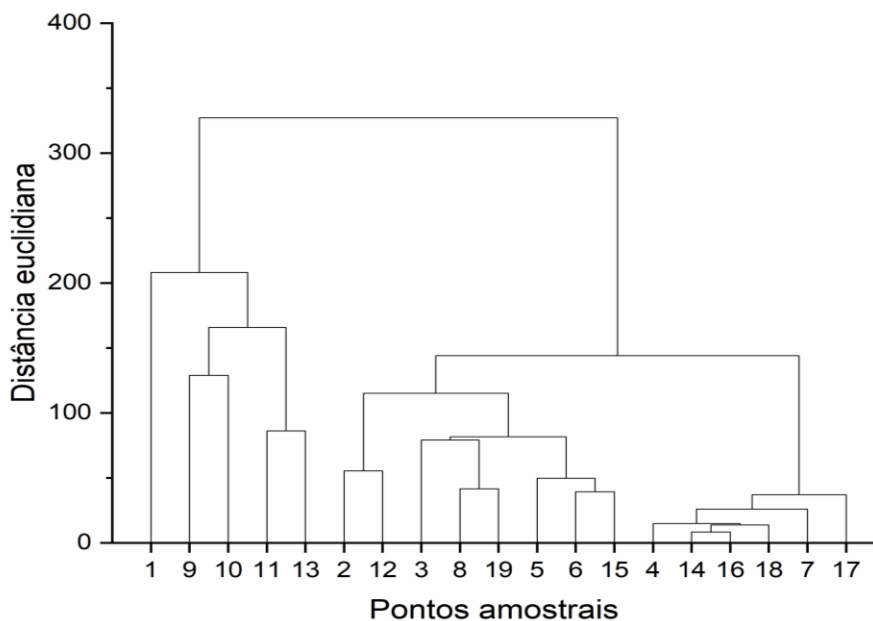
Analisando a **Tabela 8** e o gráfico de escores **Figura 15**, foi possível notar que os pontos P01, P03, P12 e P13 apresentam em comum as concentrações de Fe,  $P_I$  e  $P_T$  e Al. Já os pontos, P02, P09, P10 e P11 apresentaram maiores tendência com as concentrações de  $P_T$ ,  $P_O$ , e Al. O ponto P19 apresentou maior classificação com MO, sendo localizado no eixo da PC2. Ou seja, quanto maior a concentração de  $P_O$  maior a de MO. Os demais pontos apresentaram baixas concentrações dos elementos determinados. Contudo, nota-se que não há uma normalidade entre os pontos amostrais.

#### 4.5.2 Análise de agrupamento hierárquico (HCA)

A HCA foi aplicada com o objetivo de avaliar a similaridade entre grupos amostrais nas variáveis estudadas. Na **Figura 16** foi possível observar a formação de dois grupos, e as similaridades entre os pontos amostrais. Já na **Figura 17**, nota-se a correlação do  $P_T$  com  $P_I$ , e em ordem de similaridade a MO apresentando menor similaridade com o  $P_T$  e maior similaridade preferencialmente, com o Fe. As informações corroboram com a PCA.

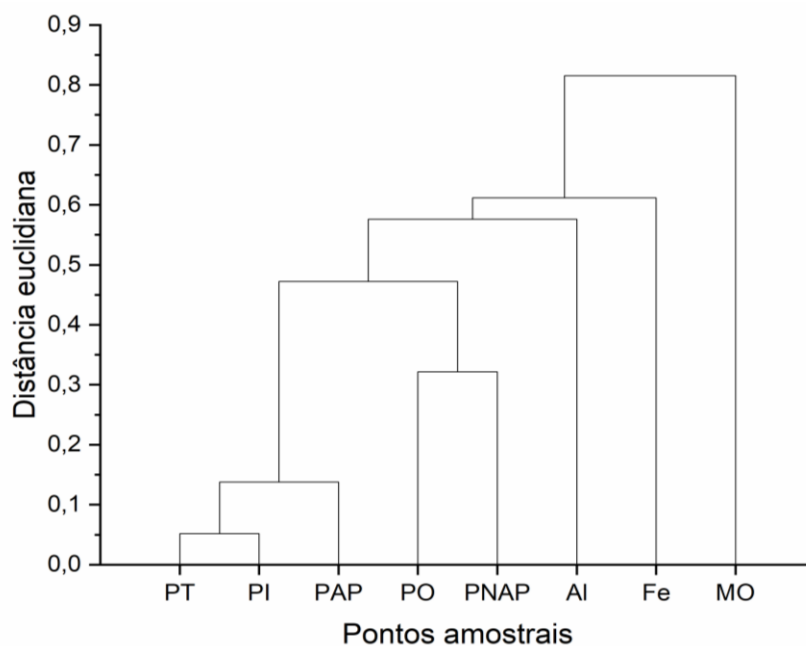


**Figura 17:** Dendrograma de HCA formado pela similaridade das distâncias euclidianas em relação aos pontos de amostragem da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe



Fonte: Autoria Própria (2023)

**Figura 18:** Dendrograma de HCA formado pela similaridade das distâncias euclidianas em relação as variáveis da Bacia hidrográfica do Rio Sergipe.



Fonte: Autoria Própria (2023)

## 5 CONCLUSÕES

O presente estudo realizado na Bacia hidrográfica do Rio Sergipe (BHS), apresentou menores concentrações de fósforo para os pontos amostrais P16 P17 e P18, e maiores concentrações para P01, P09 e P10. Foram observadas diferenças espaciais entre os pontos de amostragem da BHS. Sendo assim, pode-se atribuir que as concentrações mais baixas de fósforo, estejam relacionadas a localização descendente da BHS, bem como, as concentrações mais elevadas referem-se aos pontos ascendentes, com maior densidade industrial e ações antropogênicas.

É possível observar que, o Al e o Fe apresentam forte indicativo, de serem os principais responsáveis no processo de adsorção do fósforo. Além disso, os estudos utilizando PCA e HCA explicou 72,86 % da variância total, das variáveis estudadas. Nota-se na análise de componentes principais, uma forte dispersão dos pontos amostrais. Contudo, foram organizados de acordo com as semelhanças apresentadas entre si. Na análise de agrupamento hierárquico formou-se dois grupos, de acordo com o grau de similaridade das amostras. Com isso, é possível entender a fração de fósforo que possa estar associada a poluentes de natureza orgânica ou inorgânica.

Infere-se, portanto, que as análises quimiométricas associadas as demais análises estatísticas, satisfazem os objetivos propostos neste trabalho.

Vale ressaltar que, os resultados da concentração de fósforo, encontram-se abaixo do limite máximo 2000 mg/ Kg estabelecido pela Resolução CONAMA 454/2012. Embora, a Resolução não atribua essa concentração a qualidade de sedimentos, e sim, para deposição de materiais dragados. Todavia, se correlacionarmos as concentrações de fósforo encontradas nesse trabalho, com a estabelecida pelo CONAMA, pode-se classificar os pontos amostrais analisados, como não contaminados por fósforo.

## 6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Investigar o comportamento hídrico dos pontos amostrais estudados.
- Realizar estudos sobre atividades antropogênicas que contribuem para o aporte de fósforo, nos pontos amostrais estudados da Bacia hidrográfica do rio Sergipe;
- Realizar análises de concentrações de fósforo na água dos dezoito pontos amostrais estudados;
- Contribuir para a construção de políticas públicas, qualificando ainda mais a Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] Hongfang. L.; Xin, M. Hybrid decision tree-based machine learning models for short-term water quality prediction, *Chemosphere*, **2020**, 249, 126169.
- [2] Quevedo, C. M. G.; W. Paganini S. Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública, *Cienc. e Saude Coletiva*, **2011**, 3529–3539.
- [3] Lenzen, M.; Peters, G. M. How City dwellers affect their resource Hinterland, *J. Ind. Ecol*, **2010**, 73–90.
- [4] Wu, Y.; Wang, X.; Zhou, J. Bing, H, Sun; H; Wang, J. The fate of phosphorus in sediments after the full operation of the Three Gorges Reservoir, China, *Environ. Pollut.* **2016**, 282–289.
- [5] Hans. W. P. *et al.* It Takes Two to Tango: When and Where Dual Nutrient (N & P) Reductions Are Needed to Protect Lakes and Downstream Ecosystems, *Environ. Sci. Technol*, **2016**, 10805–10813.
- [6] Tsujimoto, M.; Kajikawa, Y.; Tomita, J.; Matsumoto, Y. A review of the ecosystem concept — Towards coherent ecosystem design, *Technol. Forecast. Soc. Change*, **2018**, 49–58.
- [7] Jin. G. *et al.*, Response of sediments and phosphorus to catchment characteristics and human activities under different rainfall patterns with Bayesian Networks, *J. Hydrol*, **2020**, 548–124695.
- [8] Yuan, F. *et al.*, Variability of sedimentary phosphorus fractions in the western and Sandusky basins of Lake Erie, *J. Great Lakes Res*, **2020**, 976–988.
- [9] Moreira, L.B. *et al.*, Effects of harbor activities on sediment quality in a semi-arid region in Brazil, *Ecotoxicol. Environ. Saf*, **2017**, 137–151.
- [10] Fang, L.; Liu, R.; Li, J.; Xu, C. Huang, L. Z.; Wang, D. Magnetite/Lanthanum hydroxide for phosphate sequestration and recovery from lake and the attenuation effects of sediment particles, *Water Res*, **2018**, 243–254.

- [11] Schindler, D.W.; Carpenter, S. R.; Chapra, S. C. Hecky, R. E.; Orihel, D. Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success, *Environ. Sci. Technol*, **2016**, 8923 - 8929.
- [12] Jalali, M. Phosphorus fractionation in river sediments, Hamadan, Western Iran, *Soil Sediment Contam*, **2010**,560-572.
- [13] Pardo, J. F.; López-Sánchez;. Rauret, G. Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure, *Anal. Bioanal. Chem*, **2003**, 248–254.
- [14] Hezhong, Y., Liang, C., Enfeng, L., Qi, L., Cheng, W., & Enlou, Z. Fractions and transformation of organic phosphorus in sediments from a eutrophic lake in China, *Environ. Sci. Pollut. Res*, **2017**, 27314–27325.
- [15] Zhang, B.; Fang, F.; Guo, J.; Chen,Y.; Li, Z.; Guo, S. Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics relevant to the soil composition of water-level-fluctuating zone of Three Gorges Res, *Ecol. Eng*, 2012, 153-159.
- [16] Wang, C.; Zhang, Y.; Li, H.; Morrison, R. J. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment, *Limnology*, 2013, 147-157.
- [17] Shan, B.; Li, J.; Zhang,W.; Di, Z.; Jin, X. Characteristics of phosphorus components in the sediments of main rivers into the Bohai Sea, *Ecol. Eng*, **2016**,426–433.
- [18] Wang, C.; Xue, Q. Chemical speciation of phosphorus in surface sediments from a geological phosphorus-rich watershed, South China, *E3S Web Conf*, **2021**,1-5.
- [19] BRASIL. (2012). Ministério do Desenvolvimento Humano e Meio Ambiente. Resolução conama nº 454, de 1º de novembro de 2012, **2012**.
- [20] Balasubramanian, A. Aquatic Ecosystems-Marine Types, 2016, 29494-09289.
- [21] U.S. EPA, Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediment

- for chemical and toxicological analyses: Technical Manual, **2001**.
- [22] Porto, R. L. L.; Monica, Porto, *Estud. Avançados*, **2008**, 43-60.
- [23] Malmqvist, B.; Rundle, S. Threats to the running water ecosystems of the world, *Environ. Conserv*, **2002**, 134–153.
- [24] Mulholland, J. Patrick Role in Nutrient Cycling in Streams **1996**.
- [25] Godbold, J.A.; Bulling, M.T.; Solan, M. Habitat structure mediates biodiversity effects on ecosystem properties, *Proc. R. Soc. B Biol. Sci*, **2011**, 2510-2518.
- [26] Loperfido, J.V. Surface Water Quality in Streams and Rivers: Scaling and Climate Change, *Compr. Water Qual. Purif*, **2014**, 87–105.
- [27] Zhu, W.; Wan, L.; Zhao, L. Effect of nutrient level on phytoplankton community structure in different water bodies, *J. Environ. Sci*, **2010**, 32–39.
- [28] Dent, C. L.; Cumming, G. S; Carpenter, S.R. Multiple states in river and lake ecosystems, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci*, **2002**, 635–645.
- [29] L. C. de Andrade, L.C.; Coelho, F.F.; Hassan, S.M.; Morris, L.A.; Oliveira Camargo, F.A. Sediment pollution in an urban water supply lake in southern Brazil, *Environmental Monitoring and Assessment*, **2019**, 191.
- [30] Wood, P. J.; Armitage, P.D. Biological effects of fine sediment in the lotic environment, *Environ. Manage*, **1997**, 203–217.
- [31] Megan, M.H.; Nash, M. S.; Neale, A.C.; Pitchford, A. M. Biological integrity in mid-atlantic coastal plains headwater streams, *Environ. Monit. Assess*, **2007**, 141–156.
- [32] Ni, Z.; Wang, S. Historical accumulation and environmental risk of nitrogen and phosphorus in sediments of Erhai Lake, Southwest China, *Ecol. Eng*, **2015**, 42–53.
- [33] Zolitschka, B. P.; Francus, A. Ojala, E. K.; Schimmelmann, A. Varves in lake sediments - a review, *Quat. Sci. Rev*, **2015**, 1–41.
- [34] Gdynia, P.L. Pergamon Distribution of Selected Heavy Metals and rare

- earth elements in surficial sediments from the Polish sector of the Vistula lagoon. *Science*, **1999**, 2785–2798.
- [35] Lowe, D.; Brenninkmeijer, C.; Brailsford, K.; Lassey, G.; Gomez, A. Concentration and, *J. Geophys. Res.*, **1994**, 16913–16925.
- [36] Wan, S *et al.*, Human impact overwhelms long-term climate control of weathering and erosion in southwest China, *Geology*, **2015**, 439–442.
- [37] . Condon, L.M.; Newman, S. Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils, *J. Soils Sediments*, **2011**, 830–840.
- [38] Pereira de Araújo, M. C. S.; Silva Silvino, G.; Oliveira Santos, J.P.; Dos Santos Silva, J.; Barbosa, L.G. Fractioning of phosphorus in lake sediments in a hydrographic microbasin in Northeastern Brazil, *Rev. em Agronegocio e Meio Ambient*, **2020**, 645–658.
- [39] SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico Temático, Serviços de Água e Esgoto, Visão Geral, ano referência, **2020**,91.
- [40] Leimgruber, C. Importance of phosphorus., *Schweizerische Monatsschrift fur Zahnheilkd. Rev. Mens. suisse d'odonto-stomatologie*, **1946**, 1027–10232.
- [41] Werner, E. Ami, N. The phosphorus cycle, *Aquat. Ecol*, **2014**, 347–363.
- [42] Daneshgar, S.; Callegari, A.; Capodaglio, A.G.; Vaccari, D. The potential phosphorus crisis: Resource conservation and possible escape technologies: A review, *Resources*, **2018**.
- [43] De Química, D.; De Sergipe.; U.F Cristóvão-se, S. Evaluation of Trace Metal Levels in Surface Sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil, **2012**, 1669–1679.
- [44] Passos, E. A. Alves, J. D. P. H.; Garcia, C. A. B.; Costa, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, northeast, Brazil, *J. Braz. Chem. Soc*, **2011**, 828–835.
- [45] Lima, M.B.; Feitosa, E. A.; Emídio, E. S.; Dórea, H. S.; Alexandre, M. R.

- Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system, *Mar. Pollut. Bull*, **2012**, 1721–1725.
- [46] Alves, J. P. H.; Fonseca, L. C.; Chielle, R. S. A.; Macedo, L.C.B Monitoring water quality of the sergipe river basin: An evaluation using multivariate data analysis, *Rev. Bras. Recur. Hidricos*, **2018**, 1–12.
- [47] Cordell, D.; Drangert, J. O.; White, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Glob. Environ. Chang*, **2009**, 292–305.
- [48] Associação Nacional para Difusão de Adubos, A. Nutrientes Para a Vida : O Fertilizante reconhecido, **2012**.
- [49] Withers, P. J. A. *et al.* Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture, *Sci. Rep*, **2018**, 1–13.
- [50] Zhu, Y.; *et al.* Thermal treatment of sewage sludge: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability-predicting of phosphorus, *Chemosphere*, **2021**.
- [51] Pantano, G.; Grosseli, G. M.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S. Sustainability in phosphorus use: A question of water and food security, *Quimica Nova*, **2016**, 732-740.
- [52] Loureiro, F.E.L.; Monte, M.B.; Nascimento, M. Monte, Rochas e Minerais Industriais-CETEM. Fosfato, **2005**, 141–171.
- [53] Geeson, M. B.; Cummins, C. C. Phosphoric acid as a precursor to chemicals traditionally synthesized from white phosphorus, *Science*, **2018**, 383-1385.
- [54] Fanelli, R.M.; Blomquist, J. D.; Hirsch, R. M. Point sources and agricultural practices control spatial-temporal patterns of orthophosphate in tributaries to Chesapeake Bay, *Sci. Total Environ*, **2019**, 422–433.
- [55] Hourant, P. General Properties of the Alkaline Phosphates: - Major Food and Technical Applications, *Phosphorus Res. Bull*, **2004**, 85–94.
- [56] Domingos, J.B. *et al.*, “A química dos ésteres de fosfato,” *Quim. Nova*, **2003**, 745–753.



- [57] Misailidis, M. L. *et al.*, Anthropogenic Factors Driving Phosphorus Contents in Salto Grande Reservoir Sediments, São Paulo State (Se Brazil) / Influência Antropogênica Nas Concentrações De Fósforo Dos Sedimentos Do Reservatório De Salto Grande, Estado De São Paulo (Se Brasil), *J. Sediment. Environ*, **2018**,166–175.
- [58] Cao, X.; Wang, Y.; He, J; Luo, X.; Zheng, Z. Phosphorus mobility among sediments, water and cyanobacteria enhanced by cyanobacteria blooms in eutrophic Lake Dianchi, *Environ. Pollut*, **2016**, 580–587.
- [59] Wang, C.; Qian, J.; Guo, Z. Y.; Zhao, L.; Li, X. C. Vertical distributions of phosphorus fractions in sediments of three typical shallow urban lakes in P.R. China, *Polish J. Environ. Stud*, **2008**,155–162.
- [60] Valladares, G.S.; Pereira, M. G.; Dos Anjos, M. G. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa, *Bragantia*,**2003**, 111–118.
- [61] Casagrande, J. C.; Alleoni, L. R. F.; Camargo, O. A.; Borges, M. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis, *Rev. Bras. Ciência do Solo*, **2003**, 51–59.
- [62] Parfitt, R. L.. Anion Adsorption by Soils and Soil Materials, in *Advances in Agronomy*,**1979**, 1–50.
- [63] Olszewska, J. P.; Heal, K. V.; Winfield, I. J.; Eades, L. J.; Spears, B. M. Assessing the role of bed sediments in the persistence of red mud pollution in a shallow lake (Kinghorn Loch, UK), *Water Res*, **2017**, 569–577.
- [64] Schwertmann, U. Taylor, R. M. Iron Oxides, in *Minerals in Soil Environments*, **2018**, 379–438.
- [65] Collins, A. L. *et al.* Catchment source contributions to the sediment-bound organic matter degrading salmonid spawning gravels in a lowland river, southern England, *Sci. Total Environ*, **2013**, 456–457.
- [66] Guest, S.; Section, E. Fractionation in Environmental Samples, **2020**.
- [67] Gérard, J.; Triest, L. The Effect of Phosphorus Reduction and Competition on Invasive Lemnids: Life Traits and Nutrient Uptake, *ISRN*

- Bot.*, **2014**, 1–9.
- [68] Sinha, E. Michalak, A. M. Balaji, V. Eutrophication will increase during the 21st century as a result of precipitation changes, *Science*, **2017**, 1–5.
- [69] Da Costa, A. J.; Paulo De Souza, J.; Teixeira, A. P.; Nabout, J. C.; Carneiro, F. M. Eutrophication in aquatic ecosystems: a scientometric study Eutrofização em ecossistemas aquáticos: um estudo cienciométrico, *Acta Limnol. Bras*, **2018**.
- [70] Rothenberger, M. B.; Calomeni, A. J. Complex interactions between nutrient enrichment and zooplankton in regulating estuarine phytoplankton assemblages: Microcosm experiments informed by an environmental dataset, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **2016**, 62–73.
- [71] Malecki, L. M.; White, J. R.; Reddy, K. R. Wetlands and Aquatic Processes, *J. Environ. Qual*, **2004**, 1545–1555.
- [72] Boeykens, S. P.; Piol, M. N.; Samudio Legal, L.; Saralegui, A. B.; Vázquez, C. Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates, *J. Environ. Manage*, 2017, 888-895.
- [73] Smith, V. H.; Schindler D. W. Eutrophication science: where do we go from here?, *Trends Ecol. Evol*, **2009**, 201–207.
- [74] Mcdowell, R. W.; Sharpley, A. N.; Condrón, L. M.; Haygarth, P. M.; Brookes, P. C. Processes controlling soil phosphorus release to runoff and implications for agricultural management, *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, **2001**, 269–284.
- [75] Chang, S. C.; Jackson, M.L. "Fractionation OF Soil Phosphorus," *Soil Sci*, **1957**, 133–144.
- [76] Williams J.; Syers, J.; Armstrong, D.; Harris, R. Characterization of inorganic phosphate in noncalcareous lake sediments, *Soil Sci Soc Amer Proc*, **1971**, 556–561.
- [77] Golterman, H. L. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: A simplification, and comparison with other methods,

*Hydrobiologia*, **1996**, 87-95.

- [78] Williams, J. D. H.; Murphy, T. P.; Mayer, T. Rates of Accumulation of Phosphorus Forms in Lake Erie Sediments, *J. Fish. Res. Board Canada*, **1976**, 430–439.
- [79] Hieltjes, A. Lijklema, L. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments, *J. Environ. Qual*, **1980**, 405–407.
- [80] Burrus, D.; Thomas, R. L.; Dominik, B.; Vernet, J. P.; Dominik, J. Characteristics of suspended sediment in the upper rhone river, switzerland, including the particulate forms of phosphorus, *Hydrol. Process*, **1990**, 85–98.
- [81] Loh, P.S. *et al.*, Comparative Study on the Elucidation of Sedimentary Phosphorus Species Using Two Methods, the SMT and SEDEX Methods, *J. Anal. Methods Chem.*, **2020**, 1–8.
- [82] Ruban, V.; López-Sánchez, J. F.; Pardo, P.; Rauret, G.; Muntau, H.; Quevauviller, P. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments - A synthesis of recent works, *Anal. Bioanal. Chem*, 2001, 2–3.
- [83] Ruttenberg, K.C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr*, **1992**, 1460–1482.
- [84] Williams, A. R. L. T. J. D. H.; Jaquet, J. M. Mercury in the surficial sediments of Lake Erie, *J. Fish. Res. Board Canada*, **1976**, 404–412.
- [85] Krug, F.J.; Nóbrega, J.A.; De Oliveira, P.V. Espectrometria de Absorção Atômica Espectrometria de Absorção Atômica, **2010**.
- [86] Alam, M. M.; Srinivasan, V.; Mueller, A. V.; Gu, A. Z. Status and advances in technologies for phosphorus species detection and characterization in natural environment- A comprehensive review, *Talanta*, **2021**, 122458.
- [87] Dionísio A. G. G. *et al.*, Old and New Flavors of Flame (Furnace) Atomic Absorption Spectrometry, *Int. J. Spectrosc*, **2011**, 1–30.

- [88] Alan, F.; Amorim, C.; Lucia, V.; Santos, C. S.; Luis, S.; Ferreira, C. Revisão, **2008**,1784–1790.
- [89] Peña-Icart, M. *et al.*, Combining contamination indexes, sediment quality guidelines and multivariate data analysis for metal pollution assessment in marine sediments of Cienfuegos Bay, Cuba, *Chemosphere*, **2017**, 1267–1276.
- [90] Rodríguez, I. G.; Yli-Halla, M.; Jaakkola, A. Fate of phosphorus in soil during a long-term fertilization experiment in Finland, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*,**2018**, 675–685.
- [91] Zhang, L.; Liao, C.; Zeng, Q.; Fan, C. Effects of pretreatment on the sequential phosphorus fractionation of anaerobic sediment, *J. Limnol.*, **2014**, 72, 79.
- [92] Tu, L.; Jarosch, K. A. Schneider, T.; Grosjean, M. Phosphorus fractions in sediments and their relevance for historical lake eutrophication in the Ponte Tresa basin (Lake Lugano, Switzerland) since 1959, *Sci. Total Environ.*, **2019**, 806–817.
- [93] Translated, H.; Charlotte, G.T.L.; Threlfall, UV-Vis. Spectroscopy and its applications. Spring laboratory,**1992**,81-128.
- [94] Gu, S.; Qian, Y.; Jiao, Y.; Li, Q.; Pinay, G.; Gruau, G. An innovative approach for sequential extraction of phosphorus in sediments: Ferrous iron P as an independent P fraction, *Water Res*, **2016**, 352–361.
- [95] Neto, B. D. B.; Bruns, R. E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil, **2006**,1401–1406.
- [96] Volpe, P. L. O. Química Nova Quimiometria I: calibração multivariada , um tutorial, **2015**, 1–17.
- [97] Mark, H. Statistics for spectroscopy, *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, **2016**, 250–260.
- [98] Hotelling, H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components, *J. Educ. Psychol*,**1993**, 417–441.

- [99] Macedo Neto, D.; Froehner, S.; Sanéz, J. Spatial variation of metals and phosphorus in sediments of a river influenced by urbanization, *Rbrh*, vol. **2017**.
- [100] Kaiserli, A.; Voutsas, D.; Samara, C. Phosphorus fractionation in lake sediments - Lakes Volvi and Koronia, N. Greece, *Chemosphere*, **2002**, 1147–1155.
- [101] Cohidro, Elaboração dos Planos das Bacias Hidrográficas dos Rios Japarutuba, Piauí e Sergipe - Relatório Final - Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, **2015**.
- [102] Melo, L. A. *et al.*, Potássio (Oferta Mundial), **2007**, 19–20.
- [103] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística . IBGE. Censo 2010. **2010**. Disponível em: <https://censo2010.ibge.gov.br/>. Acesso em 24.04.23.
- [104] Da Silva, K. A. *et al.*, Pesticides in a case study on no-tillage farming systems and surrounding forest patches in Brazil, *Sci. Rep.*, **2021**, 1–14,.
- [105] Cetesb, Significado Ambiental E Sanitario Das Variaveis De Qualidade De Águas E Dos Sedimentos Metodologias Analíticas E De Amostragem, **2009**, 1–52.
- [106] Murphy, J.; Riley, J. P. Determination Single Solution Method For The in natural," *Anal. Chim. Acta*, **1962**, 31–36.
- [107] Creed, J.; Brockhoff, C.; Martin, T. D. Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes By Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development U, *US Environ. Prot. Agency*, **1994**, 1–57.
- [108] Pardo, P.; Rauret, G.; López-Sánchez, J. F. Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments: A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 201–206.
- [109] Pires, M. A. F.; Cotrim, M. E. B. 16º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental caracterização das frações de fósforo no sedimento superficial dos rios Aracaí , Carambeí e Guaçu na cidade de

São Roque / SP ,**2018**, 1–10.

- [110] Fonseca, E. K. B. Avaliação da Contaminação e interferência antropogênica através da análise de fósforo em sedimentos superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba, **2019**.
- [111] Canuto, F. A. B. Fracionamento químico de fósforo em testemunho de sedimento do reservatório Marcela, Itabaiana Sergipe **2012**.
- [112] Owens, P. N.; Walling, D. E. The phosphorus content of fluvial sediment in rural and industrialized river basins, *Water Res.*, **2002**, 685–701.
- [113] Silveira, A. M. Avaliação da qualidade da água da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe usando análises multivariadas de dados, **2014**, 139.
- [114] Silva, A. S. Avaliação e distribuição de metais traço em sedimentos superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba/SE,**2012**, 0–135.