UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

KAREN TAVARES ZAMBRANO

**O papel dos sedimentos de fundo de rios e riachos na dinâmica do
fósforo: estado da arte e avaliação preliminar do equilíbrio água-
sedimento em ambientes tropicais**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2021

KAREN TAVARES ZAMBRANO

**O papel dos sedimentos de fundo de rios e riachos na dinâmica do
fósforo: estado da arte e avaliação preliminar do equilíbrio água-
sedimento em ambientes tropicais**

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade de São Paulo,
como requisito para a obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Área de Concentração: Hidráulica e Saneamento

Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes
Cunha

São Carlos (SP)

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Z24o Zambrano, Karen Tavares
O papel dos sedimentos de fundo de rios e riachos na dinâmica do fósforo: estado da arte e avaliação preliminar do equilíbrio água-sedimento em ambientes tropicais. / Karen Tavares Zambrano; orientador Davi Gasparini Fernandes Cunha. São Carlos, 2021.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

1. Concentração de equilíbrio. 2. Isoterma de adsorção. 3. Freundlich. 4. Sistemas Fluviais. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **KAREN TAVARES ZAMBRANO**.

Título da dissertação: " O papel dos sedimentos de fundo de rios e riachos na dinâmica do fósforo: estado da arte e avaliação preliminar do equilíbrio água - sedimento em ambientes tropicais".

Data da defesa: 29/09/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado **Davi Gasparini Fernandes Cunha**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADA

Profa. Associada **Valeria Guimarães Silvestre Rodrigues**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADA

Profa. Dra. **Tatiane Araujo de Jesus**
(Universidade Federal do ABC/UFABC)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico este trabalho às minhas avós, Anna e Miono, que apesar de não compreenderem a pesquisa científica e a pós-graduação, nunca deixarem de me fornecer um apoio imensurável.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer pela ajuda de todos que participaram direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho. O resultado não teria sido o mesmo e nem teria tanto valor sem o incentivo e força de pessoas queridas que tive a honra de ter ao meu lado nessa caminhada. Agradeço, em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha, pelo apoio incondicional e pela paciência durante todo o processo, sempre considerando acima de tudo o meu bem-estar físico e psicológico. Sou muito grata pela oportunidade, pelos conhecimentos compartilhados e por ser um exemplo de professor e pesquisador.

Ao meu grande amigo e parceiro de vida, Renato S. Nicoletti, que aceitou junto comigo a missão de estar presente nos momentos felizes e também nas horas difíceis. Você acreditou no meu potencial até mais do que eu mesma, e me ensinou muito sobre ir atrás dos meus objetivos e ver o futuro com mais otimismo.

À Carolina F. Andrade, que antes mesmo de me conhecer já estava disposta a me ajudar. E também à Cristiane de Farias, Lizeth Higuera, Milina Oliveira e Tassiana H. Oliveira, toda a minha gratidão a vocês pela amizade, confiança, cookies, açaís e conversas no WhatsApp (obrigada por estarem presentes mesmo na pandemia). Sem o apoio de vocês, o caminho certamente teria sido muito mais difícil e solitário.

A todos os meus companheiros do BIOTACE, Carol C. Barbosa, Fellipe H. M. Moutinho, Janaína F. Malta, Lucas A. Maroubó, Murilo S. Ferreira, Nícolas R. Finkler e Wesley A. Saltarelli. Obrigada por terem me acolhido com tanto carinho como parte da equipe e por estarem sempre disponíveis para uma conversa ou um café. Nícolas, Murilo e Wesley, agradeço imensamente pelo apoio com as coletas de campo.

À Adriana Poli Miwa, técnica do BIOTACE, pelo auxílio durante as análises laboratoriais. Aos demais professores e funcionários departamento do PPGSHS/USP, em especial a Maria Auxiliadora Pin (Sá) pelo suporte administrativo.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo 131242/2019-9) pela concessão da bolsa de mestrado.

E por fim, aos meus pais, Ana Lúcia e Kayo, e às minhas avós, Anna e Miono, por terem me dado condições de chegar até aqui e por sempre apoiarem as minhas escolhas, mesmo que em alguns momentos não as compreenderam totalmente.

“Sofia pôs os óculos. Tudo o que estava à sua volta se tornou vermelho. As cores claras ficaram vermelho claro, as escuras, vermelho escuro.

– O que é que vê?

– Vejo exatamente o mesmo que antes, mas agora é tudo vermelho.

– Isso se deve ao fato de as lentes determinarem o modo como vê a realidade. Tudo o que vê é uma parte de um mundo exterior a ti mesma; mas o modo como a vê está relacionado com as lentes. Não podes dizer que o mundo é vermelho, mesmo que te pareça vermelho.”

– O Mundo de Sofia
Gaarder (2016)

RESUMO

ZAMBRANO, K. T. **O papel dos sedimentos de fundo de rios e riachos na dinâmica do fósforo: estado da arte e avaliação preliminar do equilíbrio água-sedimento em ambientes tropicais**. 2021. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

A influência potencial dos sedimentos nas concentrações de fósforo (P) da água pode ser avaliada pela concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC_0 – *Equilibrium phosphorus concentration at net zero sorption*). Esse parâmetro, quando comparado às concentrações de P reativo solúvel (PSR) da água, indica o potencial dos sedimentos de agirem como fontes ou sumidouros de P. A presente pesquisa se dividiu nas seguintes frentes: (i) teórica, por meio da análise de dados pré-existent na literatura; e (ii) prática, por meio de coletas de campo e ensaios de adsorção em batelada para determinação da isoterma de Freundlich. Inicialmente, realizou-se uma revisão sistemática sobre tema, a qual resultou em 63 artigos. Nos meses de fevereiro e dezembro/2020, avaliou-se preliminarmente o potencial de retenção ou liberação de PSR em dois corpos de água mais preservados, um receptor de efluentes e um receptor de águas pluviais urbanas, todos localizados no interior do estado de São Paulo. Todos os ensaios foram realizados em duas séries: (i) sedimentos e água naturais dos ambientes; e (ii) sedimentos e água dos ambientes após esterilização com azida de sódio ($0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Em dezembro/2020, também foram realizados ensaios comparando o efeito de diferentes soluções de base de cloreto de cálcio (CaCl_2) com concentrações entre $0,0005 \text{ M}$ e $0,01 \text{ M}$. Observou-se a frequente disparidade os resultados de EPC_0 e PSR (78% dos dados da revisão sistemática e 100% dos resultados experimentais), indicando que os sedimentos raramente estão em equilíbrio com a coluna de água e podem influenciar significativamente as concentrações ambientais de P. Porém, esse potencial de troca de P dos sedimentos com a água depende também de fatores hidrológicos e biogeoquímicos. A partir da revisão, observou-se que a capacidade de sorção, o teor de P trocável e a granulometria dos sedimentos são fatores que exercem forte influência sobre os resultados de EPC_0 , assim como as concentrações de PSR da água e os valores de pH e potencial de oxirredução (ORP). A biota dos sedimentos também pode influenciar a retenção de P, mas a discriminação da influência relativa de fatores bióticos e abióticos representa um grande desafio. Nos experimentos realizados na presente pesquisa, a esterilização dos sedimentos aumentou em 112% a mediana da EPC_0 em

comparação aos sedimentos naturais, possivelmente como resultado da lise celular. No que diz respeito aos aspectos metodológicos, a análise dos resultados da revisão ressaltou a necessidade de maior padronização dos critérios dos ensaios de adsorção. Nos experimentos realizados com uma solução de base de 0,0005 M CaCl_2 , observou-se redução de 86% na mediana da EPC_0 , em comparação com a água natural. Recomenda-se a realização de análises preliminares da composição e da força iônica da água dos ambientes para a escolha da solução que melhor representa as características naturais. A presente pesquisa contribui para a compreensão da dinâmica de P em rios e riachos e resalta a importância de integrar parâmetros dos sedimentos (e.g., EPC_0) para melhorar as políticas de controle do aporte de P aos cursos de água.

Palavras-chave: Concentração de equilíbrio; Isoterma de adsorção; Freundlich; Sistemas Fluviais.

ABSTRACT

ZAMBRANO, K. T. **The role of streambed sediments in phosphorus dynamics: state of the art and preliminary assessment of sediment-water equilibrium in tropical environments**. 2021. 129 p. Dissertation (Master of Science) – São Carlos Engineer School, São Paulo University, São Carlos, 2021.

The role of sediments on phosphorus (P) concentration in water can be measured with the equilibrium P concentration at net zero sorption (EPC_0). This parameter is an indicator of the sediments potential to act as sinks or sources of P when compared to soluble reactive P (SRP) concentrations in water. This research was divided into two fronts: (i) theoretical, through the analysis of existing literature data; and (ii) practical, through field collections and batch adsorption experiments to determine the Freundlich isotherm. Initially, a systematic review on the subject was developed, which resulted in 63 articles. In February and December 2020, the potential for SRP retention and release in two well-preserved streams, an effluent receiving water body, and an urban stormwater receiver, all located in the state of São Paulo, was preliminarily evaluated. All the batch experiments were carried out in two series: (i) sediments and natural stream water; and (ii) sediments and stream water after sterilization with sodium azide ($0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). In December 2020, the experiments were also carried out using calcium chloride (CaCl_2) solutions with concentrations between 0.0005 M and 0.01 M. The frequent disparity between EPC_0 and SRP was observed (78% of observations from systematic review and 100% of the experimental results), indicating that sediments are rarely in equilibrium with the water column and may significantly influence environmental P concentrations. However, this potential for sediments to exchange P with the surrounding solution also depends on hydrological and biogeochemical factors. From the review, it was observed that the sorption capacity, exchangeable P concentration, and sediment particle size are factors that strongly influence the EPC_0 results, as well as the SRP concentrations in water and the pH and oxidation-reduction potential (ORP). Biotic mechanisms can also contribute to the streambed sediments P buffer, but separating biotic and abiotic processes remains a major challenge. In the experiments carried out in this research, sediments sterilized by sodium azide ($0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) increased in median EPC_0 compared to fresh sediments by a median of 112%, possibly as a result of cell lysis. Regarding methodological aspects, the analysis from the review highlighted the need for more standardized choices. The experiments carried out with a 0.0005 M CaCl_2 solution

decreased the median EPC_0 compared to stream water by 86%. It is recommended to carry out preliminary analyses of stream water composition and ionic strength before deciding on an appropriate base solution to best represent the environmental conditions. The present study enhances understanding of the P dynamic in streams and highlights the importance of integrating sediment P buffer parameters (e.g., EPC_0) in P pollution control policies.

Keywords: Equilibrium concentration; Adsorption isotherm; Freundlich; Fluvial systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Conceito da quadridimensionalidade de ambientes lóticos.....	33
Figura 2 – Resumo dos métodos de análise de fósforo (P) em laboratório e as formas correspondentes a cada fração.....	40
Figura 3 – Esquema simplificado das transformações de fósforo (P) em seu ciclo biogeoquímico.....	41
Figura 4 – Mecanismos que promovem a remoção de diferentes frações de fósforo (P) da coluna de água nos ambientes aquáticos.....	43
Figura 5 – Processos bióticos e abióticos que influenciam a dinâmica de fósforo (P) em rios e riachos.....	44
Figura 6 – Processos de mobilização de fósforo entre as formas particulada e dissolvida e interações na interface água-sedimento.....	45
Figura 7 – Esquema do comportamento típico de isotermas de adsorção.....	48
Figura 8 – Fotografias dos trechos de coleta no (A) rio Pinheiros, (B) riacho Fortaleza, (C) riacho Espraiado, e (D) riacho Santa Maria do Leme.....	61
Figura 9 – Mapa de localização da microbacia do riacho Espraiado e indicação do trecho de coleta (ESP) e área de contribuição do ponto amostrado mais a jusante.	62
Figura 10 – Mapa de localização da microbacia do riacho Fortaleza e indicação do trecho de coleta (FOR) e área de contribuição do ponto amostrado mais a jusante.	63
Figura 11 – Mapa de localização da microbacia do riacho Santa Maria do Leme e indicação do trecho de coleta (SML) e área de contribuição do ponto amostrado mais a jusante.....	64
Figura 12 – Mapa de localização da microbacia do rio Pinheiros e indicação dos trechos de coleta (PIN _M e PIN _J) e áreas de contribuição a montante e a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Pinheirinho.....	65
Figura 13 – Método de amostragem de água para o rio Pinheiros nos trechos a montante (PIN _M) e a jusante (PIN _J) do lançamento de efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Pinheirinho.....	67
Figura 14 – Método de amostragem de água para os trechos dos riachos Espraiado (ESP), Fortaleza (FOR) e Santa Maria do Leme (SML).	67

Figura 15 – Método de amostragem de sedimento para os trechos dos riachos Espirado (ESP), Fortaleza (FOR) e Santa Maria do Leme (SML) e para os trechos a montante (PIN _M) e a jusante (PIN _J) do lançamento de efluentes tratados.....	69
Figura 16 – Representação esquemática do delineamento experimental dos ensaios de adsorção em batelada realizados para a construção da isoterma e determinação da concentração de equilíbrio de fósforo (EPC ₀).....	72
Figura 17 – Artigos mais citados indexados nas bases <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i> , focados na compreensão do papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de fósforo em rios e riachos pelo cálculo da concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC ₀).....	77
Figura 18 – Produção científica anual de artigos com foco na compreensão do papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de fósforo (P) em rios e riachos, pelo cálculo da concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC ₀).	77
Figura 19 – Distribuição dos 63 artigos selecionados na revisão sistemática de acordo com os aspectos estudados relevantes para o presente trabalho.	78
Figura 20 – Distribuição das áreas de estudo dos artigos da revisão sistemática. ...	79
Figura 21 – Observações pareadas de concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC ₀) e fósforo solúvel reativo (PSR) (n=206) obtidas em 10 artigos da revisão sistemática, discriminando-se as principais fontes de poluição levantadas pelos autores.	81
Figura 22 – Soluções de base utilizadas nos ensaios de adsorção pelos artigos da revisão, excluindo os que estudam os aspectos metodológicos (n = 53).	93
Figura 23 – Amostras preparadas para o ensaio de adsorção com os sedimentos de fundo do (A) riacho Fortaleza, (B) riacho Espirado, (C) riacho Santa Maria do Leme e rio Pinheiros (D) montante e (E) jusante da Estação de Tratamento de Esgoto....	98
Figura 24 – Isotermas de adsorção ajustadas pela equação não linear de Freundlich para os sedimentos ensaiados com a água natural dos trechos analisados.	100
Figura 25 – Potencial dos sedimentos dos rios e riachos analisados de agir como fonte ou sumidouro de fósforo (P), considerando a fonte de poluição de P predominante na área de contribuição.	101
Figura 26 – Influência do lançamento de efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Pinheirinho no potencial de troca de fósforo solúvel reativo (PSR) entre a água e os sedimentos de fundo do rio Pinheiros (PIN).....	102

Figura 27 – Matriz de correlação de Spearman para as variáveis analisadas (nível de significância de 5%).	104
Figura 28 – Efeito do tratamento com azida de sódio ($0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) dos sedimentos dos rios e riachos analisados nas coletas de fevereiro e dezembro/2020.	105
Figura 29 – Comparação do centro e dispersão dos dados de concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) entre os grupos de sedimentos sem tratamento (natural) e tratados com azida de sódio ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$).	106
Figura 30 – Isotermas de adsorção ajustadas pela equação não linear de Freundlich para os sedimentos naturais e esterilizados com azida de sódio.	107
Figura 31 – Efeito da solução de base preparada com diferentes concentrações de cloreto de cálcio (CaCl_2) na concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) dos sedimentos dos rios e riachos analisados em dezembro/2020. ...	109
Figura 32 – Isotermas de adsorção ajustadas pela equação não linear de Freundlich para os ensaios com a água natural e com soluções de base de cloreto de cálcio (CaCl_2).	110
Figura 33 – Comparação entre a concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) e a concentração de cálcio (Ca) das diferentes soluções de cloreto de cálcio (CaCl_2), em relação aos valores naturais.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo da análise bibliométrica das bases <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i> , 1971 a 2020. Artigos com foco na compreensão do papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de fósforo (P) em rios e riachos pelo cálculo da concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC_0).	76
Tabela 2 – Resultados de largura (m), profundidade (m), vazão ($m^3 \cdot s^{-1}$) e velocidade média ($m \cdot s^{-1}$) para caracterização dos rios e riachos analisados em fevereiro e dezembro de 2020.	96
Tabela 3 – Resultados dos parâmetros de qualidade da água dos rios e riachos analisados em fevereiro e dezembro de 2020.....	96
Tabela 4 – Resultados das análises dos metais alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe) e manganês (Mn) nas amostras de água e de sedimentos coletados no mês de dezembro/2020.	97
Tabela 5 – Resultados dos parâmetros dos sedimentos de fundo dos rios e riachos analisados em fevereiro e dezembro de 2020.....	98
Tabela 6 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0), tendência de sorção ou dessorção (EPC_{sat}) e parâmetros do ajuste não-linear da isoterma de Freundlich (K_F , n , n_i e R^2).	99
Tabela 7 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0), tendência de sorção ou dessorção (EPC_{sat}) e parâmetros do ajuste linear após a transformação logarítmica das concentrações de PSR da solução em equilíbrio (a , b e R^2).	99
Tabela 8 – Valores de potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxirredução (ORP) e condutividade elétrica (CE) das diferentes soluções de base.	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Relação esperada entre a composição dos sedimentos de fundo e as respectivas velocidades da corrente de rios e riachos.	36
Quadro 2 – Modificações propostas por diferentes autores nos modelos matemáticos de isotermas para aplicação em estudos de adsorção com sedimentos.	52
Quadro 3 – Informações gerais sobre a localização dos cursos de água, área da bacia, tipo de solo, uso predominante do solo e condições ambientais da área de estudo.	60
Quadro 4 – Informações sobre a extensão, coordenadas e área de contribuição dos trechos de coleta.	61
Quadro 5 – Parâmetros de qualidade da água analisados em laboratório, conforme os métodos e equipamentos utilizados.	68
Quadro 6 – Comparação dos estudos que avaliaram métricas de sorção de fósforo (P) para sedimentos naturais (com atividade biológica) e sedimentos esterilizados.	86
Quadro 7 – Principais variáveis reportadas na literatura que podem influenciar no potencial dos sedimentos de reter ou liberar fósforo (P).	88
Quadro 8 – Levantamento de critérios do ensaio de adsorção utilizados por diversos autores para as variáveis: profundidade de coleta; processamento da amostra; fração; massa de sedimento; volume da solução de base; velocidade (v_a) e tempo (t_a) de agitação; e velocidade (v_c) e tempo (t_c) de centrifugação.	92
Quadro 9 – Comparação qualitativa dos estudos que avaliaram a concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) para diferentes soluções de base.	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	29
3	REFERENCIAL TEÓRICO	31
3.1	ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS: ÊNFASE EM AMBIENTES LÓTICOS.....	31
3.2	SEDIMENTOS: ASPECTOS GERAIS	34
3.3	FÓSFORO EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS NATURAIS	37
3.3.1	Relevância ambiental e formas do fósforo na água e no sedimento.....	37
3.3.2	Ciclo biogeoquímico do fósforo em ambientes aquáticos	40
3.4	POLUIÇÃO DA ÁGUA POR NUTRIENTES: ÊNFASE NO FÓSFORO	41
3.5	MECANISMOS DE RETENÇÃO E LIBERAÇÃO DE FÓSFORO NOS SEDIMENTOS DE RIOS E RIACHOS	42
3.6	MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	46
3.6.1	Conceitos gerais	46
3.6.2	Aplicação das isotermas para a adsorção em sedimentos	50
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	57
4.1	ETAPA DE REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA	57
4.2	ETAPA EXPERIMENTAL	59
4.2.1	Descrição dos rios e riachos e plano de amostragem.....	59
4.2.2	Variáveis hidrológicas	65
4.2.3	Aspectos climáticos.....	66
4.2.4	Caracterização da água	66
4.2.5	Caracterização do sedimento	68
4.2.6	Ensaio de adsorção e determinação da concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0)	70
4.2.7	Análise dos resultados experimentais	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA.....	75

5.1.1	Análise da produção científica sobre a dinâmica de P entre a água e os sedimentos de fundo de rios e riachos	75
5.1.2	Potencial de retenção ou liberação de fósforo dos sedimentos e impacto de fontes poluidoras	80
5.1.3	Influência da biota no potencial de retenção ou liberação de P dos sedimentos	84
5.1.4	Fatores ambientais que influenciam as trocas potenciais entre os sedimentos e a coluna de água	87
5.1.5	Influência dos métodos de ensaio na concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0)	90
5.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	95
5.2.1	Características da água e dos sedimentos	95
5.2.2	Potencial de retenção ou liberação de fósforo	98
5.2.3	Correlações entre as variáveis analisadas	103
5.2.4	Ensaio de adsorção com sedimentos esterilizados	105
5.2.5	Metodologia dos ensaios de adsorção	108
6	CONCLUSÃO	113
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A – Separação dos artigos da revisão quanto às principais análises realizadas pelos autores.	127

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental, com destaque para a poluição da água, é uma das principais consequências do processo de urbanização acelerado e desordenado. A falta de planejamento do uso e ocupação do solo e o aumento do consumo de bens e serviços, associados à falta de infraestrutura de saneamento, resultam no aporte de uma significativa variedade de substâncias para os corpos hídricos, comprometendo a eficiência de processos naturais como a ciclagem de nutrientes e a autodepuração, além de afetar os serviços ecossistêmicos e o equilíbrio ecológico.

Entre as substâncias que são carregadas para os rios, provenientes de processos naturais e antrópicos nas bacias hidrográficas, destacam-se nutrientes como o nitrogênio (N) e o fósforo (P). No Brasil, as fontes pontuais respondem por parcela significativa do aporte de nutrientes e matéria orgânica para os corpos hídricos. Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), apenas 49,1% dos esgotos gerados pela população recebem tratamento antes da disposição em corpos de água receptores (BRASIL, 2020).

Em determinadas concentrações, os nutrientes são fundamentais para o funcionamento dos ecossistemas aquáticos, pois são requisitos para a produtividade primária (DODDS; WHILES, 2010). Porém, quando em excesso, esses nutrientes são transportados pela rede de drenagem e podem não ser removidos da água pelos mecanismos naturais de retenção, comprometendo a qualidade e os usos múltiplos dos recursos hídricos. Nas últimas décadas, as atividades humanas aumentaram a mobilização e o aporte de nutrientes aos cursos de água, especialmente o P, que ocorre naturalmente em baixas concentrações e é o principal fator limitante em muitos ecossistemas de água doce (REDDY et al., 1999). O P é introduzido nos ambientes aquáticos nas formas inorgânica e orgânica, predominantemente na forma de fosfato, e as diferentes frações se distribuem no sedimento – ligadas às partículas ou dissolvidas na água intersticial – e na coluna de água. A mitigação das fontes antrópicas desse nutriente assume grande importância para o controle do estado trófico dos ambientes aquáticos.

As maiores contribuições de P oriundo da ação antrópica encontram-se na forma inorgânica dissolvida, chamada de ortofosfato ou P solúvel reativo – PSR (HOUSE, 2003; JARVIE; NEAL; WITHERS, 2006; NEAL et al., 2010). Jarvie et al. (2005) destacam que os ambientes aquáticos são capazes de promover a liberação ou

remoção de P da coluna de água e transformá-lo entre formas orgânicas, inorgânicas, particuladas e dissolvidas. Essa ciclagem interna envolve interações complexas entre a água, o sedimento e a biota aquática por meio de mecanismos físico-químicos (e.g., sedimentação, adsorção e precipitação) e biológicos (e.g., assimilação), além de trocas na interface da água com o sedimento (HOUSE; WARWICK, 1999; TYE et al., 2016). Por conta disso, o controle do aporte de P pode não ser suficiente para reduzir sua concentração na água, pois as espécies fosfatadas ligadas ao sedimento podem demorar anos para serem transportadas na bacia hidrográfica (LARSEN et al., 1979). Isso faz com que os resultados das medidas de controle de fontes antrópicas de P não sejam necessariamente imediatos (MEALS; DRESSING; DAVENPORT, 2010).

Nesse sentido, pode-se avaliar a influência potencial dos sedimentos nas concentrações de PSR da água por meio de experimentos de adsorção em batelada. Estes permitem descrever a quantidade de PSR adsorvido nos sedimentos em função da concentração de PSR na solução após o equilíbrio dinâmico das fases líquida e sólida (RAHUTOMO, 2016). A análise dos processos de sorção e dessorção consiste em ajustar modelos matemáticos de isotermas (e.g., Freundlich e Langmuir) aos dados experimentais, o que também permite o cálculo de parâmetros como a concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC_0 – *Equilibrium phosphorus concentration at net zero sorption*), importante no estudo das interações do sedimento com a água (HARTIKAINEN; RASA; WITHERS, 2010). Porém, não há na literatura científica uma metodologia padronizada para essa avaliação, o que pode dificultar a comparação e interpretação dos resultados em diferentes ambientes aquáticos (LUCCI; MCDOWELL; CONDRON, 2010).

Muitos estudos realizados em países da América do Norte, Ásia e Europa evidenciaram que os sedimentos podem agir como fontes ou sumidouros de PSR para a coluna de água por meio de processos de sorção, dessorção e assimilação pela biota (MCDOWELL, 2015; GRIFFITHS; JOHNSON, 2018; ROBERTS; COOPER, 2018). Contudo, essa investigação ainda é escassa em países de clima tropical. A disparidade entre as concentrações de PSR e EPC_0 indica o papel potencial dos sedimentos como fontes ou sumidouros. Concentrações maiores de PSR na água em relação aos valores de EPC_0 sugerem a ocorrência de sorção pelos sedimentos, que tendem a agir como sumidouros. Por outro lado, valores maiores de EPC_0 em relação ao PSR da água sugerem a dessorção e, nesse caso, o sedimento tende a agir como fonte de P (TAYLOR; KUNISHI, 1971). Esses estudos são particularmente

importantes em corpos de água receptores de efluentes, uma vez que o lançamento de esgotos pode contribuir de forma significativa para o aporte de P dependendo da tecnologia de tratamento que é empregada (ROBERTS; COOPER, 2018).

No Brasil, as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) contemplam, usualmente, as etapas de tratamento preliminar, primária e secundária, sendo essa última biológica e com foco na remoção de matéria orgânica carbonácea. As tecnologias de tratamento secundário mais empregadas são os reatores UASB, as lagoas de estabilização e os sistemas de lodos ativados (VON SPERLING, 2016; CHERNICHARO et al., 2018). A eficiência típica de remoção de P descrita na literatura para essas tecnologias é inferior a 35% (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2011). No esgoto sanitário bruto, usualmente encontram-se concentrações de P total entre 5 e 8 mg·L⁻¹ (VON SPERLING et al., 2009). Assim, apesar de possuírem um papel fundamental na redução da carga poluidora e na conservação dos corpos receptores, a maioria das ETEs brasileiras não foi originalmente concebida e projetada para remoção de P (VON SPERLING, 2016).

Nesse contexto, a otimização de processos em ETEs pode se beneficiar da previsão do papel dos sedimentos na dinâmica de P dos corpos de água receptores. A presente pesquisa se voltou à compreensão do papel do sedimento na dinâmica de PSR em rios e riachos tropicais, considerando sua relevância para a ciclagem de nutrientes. Para isso, este trabalho propõe uma revisão sistemática da literatura e uma avaliação preliminar da aplicabilidade das metodologias de análise e determinação do parâmetro EPC₀ no contexto de ambientes tropicais.

2 OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo geral caracterizar o equilíbrio dinâmico do P entre os sedimentos de fundo e a água em rios e riachos tropicais impactados e de referência. Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- i. Realizar uma revisão sistemática e uma análise bibliométrica da produção científica, visando a caracterização do estado da arte sobre o tema;
- ii. Avaliar preliminarmente o equilíbrio água-sedimento em quatro corpos de água, sendo dois mais preservados (i.e., de referência), um receptor de efluentes e um receptor de águas pluviais urbanas;
- iii. Estudar a influência dos mecanismos biológicos na retenção e liberação de P entre o sedimento e a coluna de água, como contribuição à identificação dos processos responsáveis pelo equilíbrio do P;
- iv. Estudar o efeito de diferentes soluções de base nos resultados dos ensaios de adsorção, visando contribuir para futuros estudos sobre o tema.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS: ÊNFASE EM AMBIENTES LÓTICOS

Os ecossistemas aquáticos são classificados em continentais, costeiros e oceânicos e se caracterizam pela interação entre fatores bióticos e abióticos em ambientes que possuem a água (doce ou salgada) como o principal componente. Esses ecossistemas possuem algumas especificidades quando comparados aos ecossistemas terrestres, como a elevada taxa de produtividade primária e a maior facilidade de troca de nutrientes e substâncias entre diferentes habitats (ESTEVES, 2011). Assim, desempenham funções importantes como a produção de matéria orgânica e de substâncias minerais, regulação do clima, ciclagem de nutrientes e purificação da água (MEA, 2005). Segundo Odum (2004), são fatores limitantes à sobrevivência dos organismos nos ecossistemas aquáticos: temperatura, transparência da água, velocidade da corrente, concentração de oxigênio, gás carbônico e nutrientes (e.g., nitratos e fosfatos).

Os ecossistemas aquáticos continentais de água doce podem ser divididos em lóticos e lênticos. Os ambientes lóticos são representados por rios e riachos, também chamados de sistemas fluviais, e diferenciam-se dos ambientes lênticos pelo movimento permanente da água ao longo de um canal de escoamento, da nascente para a foz. Em razão disso, interagem de forma significativa com a bacia hidrográfica em que estão inseridos e recebem contribuição de matéria orgânica de origem majoritariamente alóctone, quando existe mata ciliar preservada e sombreamento, ou predominantemente autóctone, quando há maior disponibilidade de luz (TUNDISI, 2008). A velocidade da corrente é um fator limitante particularmente importante em ambientes lóticos, pois controla a distribuição de substâncias e organismos aquáticos, além de influenciar os processos de transporte de material orgânico e inorgânico (ODUM, 2004).

As intervenções humanas nas bacias hidrográficas afetam os ambientes aquáticos em diferentes níveis, dependendo de suas características hidrodinâmicas e geomorfológicas. Os ambientes lênticos podem ser muito suscetíveis às atividades antrópicas porque possuem menores taxas de renovação de água e dependem da quantidade e qualidade das entradas de água dos sistemas fluviais, além de estarem mais sujeitos à estratificação térmica e química (PEREIRA, 2011). Já os ambientes lóticos, responsáveis pela drenagem natural das bacias hidrográficas, 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 (MALMQVIST; RUNDLE, 2002).

Os rios e riachos podem ser entendidos como sistemas abertos que dependem de interações entre processos hidrológicos, geomorfológicos e biológicos (PETTS, 2000). A isso se somam as atividades antrópicas (e.g., urbanização, captações para abastecimento de água e outros usos, lançamento de efluentes), que afetam as funções ecológicas destes ambientes e diminuem a sua capacidade de fornecimento de serviços essenciais à vida e ao desenvolvimento humano (i.e., serviços ecossistêmicos) (DAILY, 1997; CULHANE et al., 2019; WIEDERKEHR et al., 2020). Diversas teorias ecológicas delinearam conceitos para auxiliar na compreensão da estrutura e funcionamento dos ambientes lóticos (e.g., contínuo fluvial, espiral de nutrientes, pulsos de inundação, quatro dimensões). Estas teorias foram, em sua maioria, desenvolvidas para regiões de clima temperado. Elas não são necessariamente excludentes e podem ser relacionadas de acordo com as características específicas do ambiente de estudo.

A Teoria do Contínuo Fluvial (*River Continuum Concept*; VANNOTE et al., 1980) considera a existência de um gradiente contínuo de variáveis ecológicas, da nascente à foz, que se adaptam de acordo com condições como a largura, velocidade, profundidade, volume de escoamento, temperatura e entropia. Em trechos de cabeceira (ordem 1 a 3), a influência da vegetação ripária é significativa e há forte dependência da contribuição de materiais alóctones, o que reduz a relação produção/respiração ($P/R < 1$). Em trechos intermediários (ordem 4 a 6), a produção primária e o transporte de material de montante assumem maior importância ($P/R > 1$). Já nos trechos mais próximos à foz (ordem superior a 6), o efeito da vegetação ripária na contribuição de matéria orgânica é insignificante, mas a produção primária é limitada pela profundidade e aporte de partículas finas de montante, que aumentam a turbidez da água ($P/R < 1$). Conforme essa teoria, a biota aquática se distribui ao longo da dimensão longitudinal, buscando maximizar o aproveitamento dos materiais e energia transportados de um trecho para outro.

Já a teoria dos pulsos de inundação (*Flood Pulse Concept*; JUNK; BAYLEY; SPARKS, 1989) considera as influências da dimensão lateral (territorial) e do ciclo hidrológico, afirmando que o pulso de inundação nas regiões de várzea dos ambientes

lóticos controla a produtividade aquática, a produção de biomassa e a ciclagem de nutrientes.

A teoria do espiral de nutrientes (*Nutrient Spiraling Concept*; NEWBOLD et al., 1982) descreve a dinâmica de nutrientes como um processo contínuo e espacialmente distribuído na dimensão longitudinal dos rios e riachos. O transporte contínuo de materiais de montante para jusante permite quantificar a reutilização dos nutrientes pelo comprimento de fluxo necessário para que um átomo complete um ciclo. Isso se dá quando o átomo é retido e depois volta a ficar disponível pela transformação entre as formas particulada e dissolvida. A ciclagem de nutrientes é uma função ecológica fundamental para todas as formas de vida e, de acordo com esta teoria, o comprimento da espiral é diretamente proporcional à velocidade da corrente e inversamente proporcional à taxa de absorção pela biota aquática.

Os conceitos descritos destacam uma única dimensão como a principal responsável pela dinâmica dos ambientes lóticos. Ward (1989), por sua vez, definiu a natureza dos ambientes lóticos como quadridimensional (Figura 1): a dimensão longitudinal compreende as interações da nascente até a foz; a dimensão lateral corresponde às trocas de matéria e energia entre o canal e a bacia; a dimensão vertical é a interface entre a água superficial e subterrânea; e a dimensão temporal considera a heterogeneidade e dinâmica das comunidades biológicas, assim como a resposta do ambiente a diferentes distúrbios. Ao sistema de Ward (1989) pode ser incorporada também uma dimensão conceitual, relacionada com a concepção humana sobre a conservação dos rios e riachos (BOON, 1992).

Figura 1 – Conceito da quadridimensionalidade de ambientes lóticos.

Fonte: Adaptado de WARD (1989).

As complexidades na dinâmica, estrutura e função dos ambientes lóticos acarretam modificações espaço-temporais no transporte de sedimentos, na qualidade da água, na composição do substrato e na estrutura da biota aquática. Conforme evidenciado por Agudelo et al. (2011), os sedimentos de fundo podem ter diferentes composições geomorfológicas em uma mesma seção transversal do canal de escoamento, como consequência das variações na velocidade da corrente. Essa heterogeneidade representa um desafio para os estudos ambientais envolvendo a dinâmica entre a água e dos sedimentos de fundo.

3.2 SEDIMENTOS: ASPECTOS GERAIS

O termo sedimento é usado de forma genérica para descrever o material suspenso ou depositado presente nos sistemas aquáticos, composto por partículas orgânicas e inorgânicas provenientes do escoamento da bacia (alóctones) ou geradas no próprio curso de água (autóctones) (GOLTERMAN, 2004). Os rios possuem a capacidade de transportar, erodir e depositar essas partículas ao longo do canal de escoamento. Os sedimentos podem ser transportados em solução (carga dissolvida), em suspensão (carga suspensa) e, tratando-se de partículas de maior granulometria, no leito do rio (carga de fundo) por meio de rolamento, deslizamento ou saltação (CHRISTOFOLETTI, 1980).

Os sedimentos são compostos primariamente por uma mistura de material orgânico em diferentes estágios de decomposição, minerais biogênicos e minerais como argila, carbonatos e silicatos (WARD et al., 1994). Em razão das diferentes origens, suas partículas são heterogêneas na forma, tamanho, composição química e mineral (MUDROCH; MACKNIGHT, 1994; BORTOLUZZI; SANTOS; VILETTI, 2010). Apesar disso, a mineralogia dos sedimentos é baseada principalmente em silicatos, especialmente os filossilicatos, importantes por conta de sua elevada área específica e propriedades de troca catiônica, o que lhes confere capacidade de sorção e afinidade com diferentes substâncias (SCHULZE, 1989). Os sedimentos também são habitat e substrato para diversas espécies de organismos que possuem um papel vital na provisão de serviços ecossistêmicos como a ciclagem de nutrientes, o transporte de substâncias e a purificação da água (WALL et al., 2004; GRABOWSKI; DROPPO; WHARTON, 2011; CARDOSO et al., 2019).

Os sedimentos de fundo são formados pelas partículas depositadas (fase sólida) e pela água intersticial (fase líquida). Essa água que fica nos poros dos sedimentos

de fundo contém substâncias dissolvidas que estão em constante transporte entre as fases e podem interagir também com a coluna de água, na interface água-sedimento (STUMM; MORGAN, 1996). As menores partículas de sedimento são os coloides [e.g., argilas, hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), substâncias húmicas], que geralmente são transportadas em suspensão e adquirem cargas elétricas superficiais que atraem ou repelem outras substâncias (BORTOLUZZI; SANTOS; VILETTI, 2010). O carbono nas formas orgânica, proveniente de resíduos de plantas e animais, e inorgânica (calcita e dolomita) também está presente na composição dos sedimentos (GALY; BOUCHEZ; FRANCE-LANORD, 2007).

As taxas de entrada de sedimentos e o seu transporte no ambiente aquático são influenciados por fatores como a suscetibilidade do solo da bacia hidrográfica aos processos erosivos, frequência e intensidade da precipitação e interferências humanas relacionadas ao manejo do solo e a obras de engenharia (e.g., barragens, canalizações de corpos hídricos, dispositivos de drenagem) (FÖRSTNER; OWENS, 2007). Estes fatores provocam alterações nos processos naturais de formação dos sedimentos de fundo dos ambientes aquáticos, pois modificam a dinâmica natural de deposição e transporte das partículas (MUDROCH; MACKNIGHT, 1994).

A deposição dos sedimentos no leito dos rios depende de características físicas (e.g., tamanho, forma, e densidade das partículas) e também da velocidade da corrente e de características morfológicas, como a profundidade, declividade do leito e sinuosidade do canal de escoamento (WETZEL, 2001). Em geral, em áreas de maior velocidade da água são depositados materiais de maior tamanho, enquanto que nas zonas de menor velocidade (e.g., remansos, planícies de inundação) ocorre a deposição de partículas de tamanho inferior a 20 μm (TUNDISI, 2008).

Dessa forma, a corrente é um fator relevante para determinar o tipo e o tamanho das partículas que são depositadas e, conseqüentemente, a natureza dos sedimentos de fundo dos rios. De acordo com Wetzel (2001), a velocidade da corrente controla o transporte de partículas em suspensão na água e também a erosão de partículas do leito do rio (ressuspensão). Maiores velocidades são capazes de transportar partículas maiores, de forma que é esperado que os sedimentos de fundo sejam compostos por partículas grandes cuja massa supera a capacidade de transporte da água (Quadro 1).

Quadro 1 – Relação esperada entre a composição dos sedimentos de fundo e as respectivas velocidades da corrente de rios e riachos.

Velocidade da corrente (cm·s⁻¹)	Composição geral dos sedimentos de fundo	Diâmetro aproximado (mm)
3-20	Silte, argila, detritos orgânicos	<0,02
20-40	Areia fina	0,10 – 0,30
40-60	Areia grossa a cascalho fino	0,50 – 8,00
60-120	Partículas pequenas, médias e grossas de cascalho	8,00 – 64,00
120-200	Pedregulhos a grandes pedras	>128,00

Fonte: WETZEL (2001).

Como a deposição e o acúmulo de partículas finas do sedimento ocorrem em áreas de menor velocidade, a amostragem dos sedimentos aquáticos para análise laboratorial geralmente leva em consideração a energia de escoamento. As partículas finas são as que mais contribuem para os processos de sorção e dessorção de substâncias, por conta da sua maior área superficial específica (STONE; MUDROCH, 1989; LI et al., 2021). Para a coleta dos sedimentos podem ser necessários equipamentos específicos como dragas e outros amostradores de profundidade, dependendo das condições do local (MUDROCH; MACKNIGHT, 1994).

Os sedimentos depositados no leito dos rios podem sofrer ressuspensão quando as forças atuantes excedem uma tensão crítica de cisalhamento, cujo valor depende de propriedades como o teor de água e o tamanho dos grãos do sedimento (WETZEL, 2001). Alguns fatores podem provocar a ressuspensão dos sedimentos, como as ondas geradas por ventos, a atividade de microrganismos e as intervenções humanas no leito do rio (e.g., dragagem, instalação de dissipadores de energia) (JOENSUU et al., 2018). A ressuspensão contribui para a ciclagem biogeoquímica e o transporte de substâncias entre os diferentes compartimentos do ambiente aquático, inclusive contaminantes orgânicos, nutrientes e metais, que se ligam às partículas do sedimento.

Nas últimas décadas, o uso do solo sem técnicas de manejo adequadas e o lançamento de efluentes domésticos e industriais têm causado a contaminação do sedimento de rios, de forma que os processos naturais de troca entre a água e o sedimento resultam no transporte e na disponibilização de poluentes para corpos de água não poluídos (WESTRICH, 2007). As crescentes interferências antrópicas no

fluxo dos rios e, conseqüentemente, na dinâmica de transporte e deposição das partículas, atribuiu aos sedimentos um papel de destaque nas medidas de controle e monitoramento ambiental (APITZ, 2012). Isso porque os sedimentos refletem as interações entre processos físicos, químicos e biológicos no ambiente aquático e permitem, por meio da avaliação de suas características, a compreensão das transformações no uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica ao longo do tempo (PEREIRA, 2004).

3.3 FÓSFORO EM ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS NATURAIS

3.3.1 Relevância ambiental e formas do fósforo na água e no sedimento

O P é um elemento químico essencial para os sistemas biológicos, pois integra a estrutura dos materiais genéticos, da membrana celular (fosfolipídios) e do metabolismo celular (WESTHEIMER, 1987). O P também é utilizado para fins agrícolas (e.g., fertilizantes, pesticidas) e para fins não agrícolas, como usos industriais (e.g., retardadores de chamas), domésticos (e.g., cremes dentais, detergentes) e alimentícios (DESMIDT et al., 2015). O elemento P não pode ser encontrado livre na natureza porque possui alta reatividade, distribuindo-se como $P-PO_4$ em depósitos geológicos denominados rochas fosfáticas ou fosforitos, que podem ser de origem sedimentar ou ígnea (DESMIDT et al., 2015). Em águas naturais, o fosfato (forma iônica PO_4^{3-}) é a espécie dominante de P inorgânico e suas concentrações são muitas vezes inferiores ao limite de detecção dos métodos analíticos em ambientes preservados (DODDS; WHILES, 2010). As principais fontes naturais de P são os materiais provenientes da erosão natural do solo e da decomposição das rochas fosfáticas (HOLTAN; KAMP-NIELSEN; STUANES, 1988). Dessa forma, a introdução natural de P na água é lenta, geralmente inferior a $0,1 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$, o que o configura como o principal fator limitante da produtividade primária (VALSAMI-JONES, 2004; WITHERS; JARVIE, 2008).

As fontes naturais e antropogênicas de P contribuem em diferentes níveis para o aporte do nutriente e podem variar temporalmente (WITHERS; JARVIE, 2008). Os lançamentos pontuais de efluentes são uma das principais fontes antropogênicas, mas o P também pode entrar no meio aquático pelo escoamento superficial de áreas urbanas ou agrícolas durante eventos de precipitação (fontes difusas) (MAINSTONE; PARR, 2002). A introdução de P por essas diferentes fontes ocorre nas formas

orgânica e inorgânica e a proporção relativa a cada forma depende de características como o tipo de solo, a vegetação e a ocupação da bacia (REDDY et al., 1999). A forma inorgânica geralmente ocorre no estado oxidado e a distribuição das espécies iônicas depende do pH, sendo predominante a presença dos íons HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- (HOLTAN; KAMP-NIELSEN; STUANES, 1988).

A classificação das frações de P presente nas águas continentais é variável na literatura e, segundo Denison et al. (1998), estas podem ser agrupadas em: P dissolvido, composto por formas orgânicas e inorgânicas (ortofosfato, polifosfatos); P coloidal, na forma de macromoléculas orgânicas (ácidos húmicos e fúlvicos) e de coloides inorgânicos (argila); e P particulado, constituído por organismos vivos e detritos orgânicos, bem como fosfatos minerais e espécies de P adsorvidas ou complexadas. O P possui afinidade com as partículas sólidas e está em constante transformação entre as formas dissolvida e particulada (MAINSTONE; PARR, 2002).

No ambiente aquático, as frações de P podem ser encontradas nos sedimentos e na água. Essas frações incluem: formas inorgânicas solúveis; formas orgânicas biodisponíveis e não-biodisponíveis; e formas ligadas a partículas sólidas (MAINSTONE; PARR; DAY, 2000). A fração de P imediatamente disponível para o crescimento das plantas (P biodisponível) consiste essencialmente em formas inorgânicas solúveis, formas orgânicas de baixo peso molecular e P que pode ser rapidamente dessorvido de partículas (MAINSTONE; PARR; DAY, 2000). Já os compostos orgânicos de P não-biodisponíveis podem se tornar biodisponíveis por meio da decomposição biológica.

O P ligado às partículas sólidas (sedimentos suspensos ou depositados) inclui o P lábil, fracamente ligado e em equilíbrio com o P em solução, e o P não-lábil, firmemente ligado e incorporado na matriz das partículas. O P lábil pode se tornar biodisponível dependendo das concentrações de PSR da água e EPC_0 dos sedimentos, já o P não-lábil é de mais difícil solubilização (MAINSTONE; PARR; DAY, 2000). As formas de P não-lábeis são consideradas não reversíveis ou pouco reversíveis, pois são o resultado de ligações de maior energia. Estas se iniciam pelo processo de adsorção-precipitação reversível do P e se tornam menos biodisponíveis conforme o aumento da estabilidade da ligação (FERNÁNDEZ R. et al., 2008).

Nos sedimentos, as frações de P podem compor a fase sólida (P adsorvido ou complexado com oxihidróxidos de Fe e Al, com o Ca e matéria orgânica) ou estar dissolvidas na água intersticial, na solução do sedimento (PAVINATO; ROSOLEM,

2008). A distribuição de P na fase sólida pode ser determinada por meio de métodos de extração sequencial, que consistem na utilização de extratores químicos que devem reagir com formas específicas de P durante o experimento, levando-o para a fase dissolvida (WANG et al., 2013). A nomenclatura para as formas de P extraídas nesse procedimento depende do autor e do objetivo da análise. Rahutomo (2016) separa a fase sólida de P em três grupos: P lábil, biodisponível para as plantas e em equilíbrio com a solução do sedimento; P moderadamente lábil, que inclui frações associadas aos óxidos de Al e Fe, Ca e compostos orgânicos e pode se tornar biodisponível de forma mais lenta; e P estável ou recalcitrante, que compreende as frações mais fortemente ligadas a compostos orgânicos e minerais e os compostos altamente recalcitrantes. Assim, o P trocável na interface água-sedimento geralmente consiste nas frações lábeis e moderadamente lábeis.

Quando as frações de P estão presentes na água, é possível quantificá-las em laboratório e classificá-las conforme os métodos operacionais de análise em PSR, P dissolvido total (PDT) e P total (PT) (HOUSE, 2003). As análises laboratoriais de PT utilizam a amostra não filtrada, enquanto que para a análise dos componentes dissolvidos (PDT e PSR), a amostra de água é filtrada em uma membrana de 0,45 μm (Figura 2). Nesse processo, uma parte do material coloidal pode estar presente na amostra filtrada, fazendo com que formas orgânicas e polifosfatos inorgânicos sejam hidrolisadas no processo de análise. Dessa forma, considera-se que o PSR é uma aproximação razoável do P biologicamente disponível, mas o mesmo não é necessariamente composto apenas por fosfatos inorgânicos, podendo conter uma combinação de diferentes formas de P não biodisponíveis (MAINSTONE; PARR; DAY, 2000). Para as frações totais de P (PT e PDT) é necessária ainda a digestão da amostra em meio ácido para dissolução de todos os componentes.

Figura 2 – Resumo dos métodos de análise de fósforo (P) em laboratório e as formas correspondentes a cada fração.

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.2 Ciclo biogeoquímico do fósforo em ambientes aquáticos

O ciclo do P é considerado sedimentar, pois não possui fases gasosas estáveis na atmosfera, sendo a litosfera o principal reservatório do nutriente. O P pode ser encontrado nas rochas fosfáticas e seu transporte para o ambiente aquático ocorre pela ação do intemperismo e escoamento superficial na bacia hidrográfica. Em menor quantidade, o escoamento de água subterrânea e a deposição atmosférica também contribuem para o aporte de P (FILIPPELLI, 2008). Como o P não possui uma fase gasosa, sua disponibilidade depende das rochas fosfáticas e da ciclagem interna nos ambientes, que tem um componente importante nos sedimentos (TUNDISI, 2008).

Uma vez presente na solução do sedimento ou na água, o P inorgânico dissolvido pode ser assimilado pelas plantas, algas e outros produtores primários. Nesse processo, a fração inorgânica é incorporada às moléculas orgânicas e fica disponível na cadeia alimentar para os consumidores (nutrição heterotrófica). Quando os organismos morrem ou produzem excretas, o P retorna para o sedimento na forma orgânica, onde é mineralizado para a forma inorgânica pela atividade de enzimas fosfatases. Esse ciclo está esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema simplificado das transformações de fósforo (P) em seu ciclo biogeoquímico.

Fonte: Adaptado de Dodds e Whiles (2010).

No ambiente aquático, as formas de P passam por transformações entre as fases particulada e dissolvida, envolvendo interações entre os sedimentos de fundo e a coluna de água. As frações de P na água podem ser transportadas pelo fluxo, na forma particulada ou dissolvida, ou podem ser imobilizadas no sedimento por meio de processos físico-químicos de adsorção e precipitação. O P que é depositado no sedimento, por meio de precipitação ou adsorção a partículas, pode ser retido ou liberado para a coluna de água por dessorção ou dissolução, dependendo das condições na interface água-sedimento. Esses mecanismos serão explicados de forma detalhada no item 3.5. O P que se encontra fortemente ligado fica retido nas camadas de sedimento e o ciclo de P reinicia quando, com o tempo geológico, ocorre a formação de rochas sedimentares fosfáticas pela deposição de P em ambientes marinhos e processos diagenéticos (DODDS; WHILES, 2010).

3.4 POLUIÇÃO DA ÁGUA POR NUTRIENTES: ÊNFASE NO FÓSFORO

As concentrações de nutrientes na água são reguladas pelas condições de drenagem da bacia hidrográfica, pelas características do solo e por fatores antrópicos como o lançamento de efluentes (poluição pontual) ou o escoamento proveniente da drenagem pluvial urbana e de áreas de cultivo (poluição difusa) (MEYNENDONCKX et al., 2006). No Brasil, a contribuição é acentuada pelo uso de detergentes fosfatados

e pelo ainda deficitário nível de tratamento de efluentes. Em concentrações naturais (i.e., de referência, com interferência antrópica mínima), os nutrientes são fundamentais para o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, mas o aporte excessivo pode trazer desequilíbrios e impactos ao seu funcionamento.

Um dos impactos das elevadas concentrações de nutrientes na água (com destaque para o P) é a eutrofização, que consiste no aumento da produtividade do ecossistema aquático. Esse processo é mais comum em ambientes lânticos e causa significativos impactos ambientais e econômicos, como toxicidade, mortandade de peixes, deterioração da qualidade da água e, conseqüentemente, comprometimento dos usos múltiplos e elevação dos custos de tratamento. Yuan et al. (2018) avaliaram a magnitude dos impactos na ciclagem de P utilizando estimativas da literatura e concluíram que as atividades humanas triplicaram sua mobilização do solo para a água em escala global.

De acordo com Von Sperling et al. (2009), o efluente de ETEs que possuem apenas processos primários e secundários de tratamento tem um teor de PT pouco inferior ao do esgoto sanitário bruto, que usualmente oscila entre 5 e 8 mg·L⁻¹. Ainda segundo os autores, existe uma grande dificuldade em atender aos padrões ambientais de P definidos na Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) para a Classe 2, uma vez que as razões de diluição requeridas para esse fim são elevadas quando comparadas às razões típicas de corpos receptores urbanos. Assim, o lançamento de efluentes geralmente aumenta as concentrações de P na coluna de água e provoca o acúmulo do nutriente nos sedimentos (NEAL et al., 2010; ROBERTS; COOPER, 2018). Caso o aporte de P exceda a capacidade de retenção do rio, pode haver exportação para lagos, reservatórios e outros corpos hídricos a jusante, favorecendo a ocorrência de processos de eutrofização (ZHANG; YIN; GAO, 2019).

3.5 MECANISMOS DE RETENÇÃO E LIBERAÇÃO DE FÓSFORO NOS SEDIMENTOS DE RIOS E RIACHOS

Uma vez no ambiente aquático, o P pode ser transportado para a jusante pelo fluxo ou ser removido da coluna de água por meio de diferentes mecanismos (Figura 4), de forma que não seja prontamente liberado em condições normais. A sedimentação é um processo que consiste na deposição de partículas sólidas; a assimilação é um mecanismo biológico pelo qual os seres vivos absorvem nutrientes

do ambiente externo; e a sorção é um mecanismo físico-químico que engloba absorção e adsorção. Na absorção, uma substância é incorporada por outra em sua estrutura. Já a adsorção ocorre na superfície de um substrato por interações físicas ou químicas (WEBER; MCGINLEY; KATZ, 1991).

Figura 4 – Mecanismos que promovem a remoção de diferentes frações de fósforo (P) da coluna de água nos ambientes aquáticos.

Fonte: Adaptado de Wetzel (2001).

Essa capacidade dos sistemas aquáticos de remover P da coluna de água é chamada de retenção. No ambiente aquático, as formas de P são quimicamente e biologicamente ativas, transformando-se entre as fases particulada e dissolvida à medida que se movimentam entre os meios biótico e abiótico (MAINSTONE; PARR; DAY, 2000). Assim, ao avaliar a capacidade de retenção de P deve-se levar em conta a interação entre os processos bióticos (assimilação por comunidades aquáticas, como plâncton, perifíton e macroinvertebrados) e abióticos (sedimentação, adsorção, precipitação e processos de troca na interface da água com os sedimentos) (REDDY et al., 1999). Em determinadas condições, esses processos podem ser revertidos, resultando na liberação de P para a coluna de água (Figura 5).

Figura 5 – Processos bióticos e abióticos que influenciam a dinâmica de fósforo (P) em rios e riachos.

Observações: mecanismos físicos – cor marrom; mecanismos físico-químicos – cor vermelha; mecanismos biológicos – cor verde.

Fonte: Adaptado de Withers e Jarvie (2008).

O P particulado que entra no meio aquático pode ser retido nos sedimentos por mecanismos de sedimentação, enquanto o P dissolvido pode ser removido da coluna de água por sedimentação com a matéria orgânica ou por processos de adsorção e precipitação com componentes inorgânicos (e.g., Fe, Ca, Mn, Al). A retenção é variável no tempo e espaço, dependendo da reatividade da fração de P e do tempo de residência da água. Segundo Jarvie et al. (2005), as trocas na interface água-sedimento são maiores em condições de baixo fluxo, quando os sedimentos de fundo possuem área superficial elevada em relação ao volume de água. Além disso, nessa situação, o tempo de contato entre os sedimentos e a coluna de água é maior, permitindo maiores interações na interface.

Em condições aeróbicas, o Fe se apresenta na forma oxidada, Fe^{3+} ou íon férrico, e ocorre a precipitação por adsorção química ou física de espécies fosfatadas à superfície de partículas de hidróxido de ferro hidratado, mais eficiente em condições de pH inferior a 3, ou por meio do fosfato férrico (FePO_4) em pH mais elevado (ESTEVES, 2011). A retenção de P também pode ocorrer quando o Ca dissolvido está disponível na coluna de água em pH maior que 10, por precipitação na forma de fosfato de cálcio ou adsorvido ao carbonato de cálcio (REDDY et al., 1999). O P também pode ser retido por adsorção com argila ou substituição do fosfato por

silicatos de argila, que é mais eficiente em pH inferior a 7,0 (STUMM; MORGAN, 1996). Em valores de pH abaixo de 5,0, o Al e o Mn podem se comportar de maneira semelhante ao Fe, resultando em retenção de P nos sedimentos por precipitação ou adsorção (ESTEVES, 2011).

Uma vez no sedimento, as frações de P estão sujeitas aos processos de mobilização entre a água intersticial e a fase sólida e interações na interface água-sedimento. A mobilização de P entre as formas particulada (fase sólida do sedimento) e dissolvida (água intersticial) pode ser físico-química ou decorrente da atividade microbiana. Esse processo pode acarretar a liberação de P para a coluna de água, dependendo das condições geoquímicas do meio, por meio dos mecanismos de transporte ilustrados na Figura 6.

Figura 6 – Processos de mobilização de fósforo entre as formas particulada e dissolvida e interações na interface água-sedimento.

Fonte: Adaptado de Wetzel (2001).

Segundo Nelson e Parsons (2007), a combinação dos processos de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução controlam as concentrações de P inorgânico na solução do sedimento. A dessorção consiste na liberação de P adsorvido na fase sólida (P particulado) para a água intersticial (P dissolvido), enquanto que a dissolução ocorre quando o P precipitado é dissolvido e passa a compor a solução do sedimento.

A mobilização de P entre as fases particulada e dissolvida envolve vários fatores físicos e químicos, como o pH, temperatura, potencial de oxirredução e concentração

de íons Fe, Al, sulfetos, compostos orgânicos e carbonatos, (BOSTRÖM et al., 1988; ESTEVES, 2011). A temperatura aumenta a atividade biológica e, em geral, a mobilização de P pela atividade microbiana no sedimento, o que provoca maior consumo de oxigênio e redução no potencial de oxirredução. Isso afeta diretamente a ciclagem de P em razão da produção de compostos reduzidos como resultado da mineralização da matéria orgânica (BOSTRÖM et al., 1988). O pH, por sua vez, governa a distribuição das diversas espécies de ácidos e bases de ortofosfatos e fosfatos condensados em solução, o que afeta os mecanismos de retenção por adsorção e precipitação (STUMM; MORGAN, 1996).

Em geral, em condições aeróbias forma-se uma camada de fosfato férrico (camada oxidada) na interface água-sedimento, que atua como uma barreira às interações entre o sedimento e a água. Assim, o transporte de fosfato através dessa camada depende da perturbação no sedimento, que pode ser causada por alterações no fluxo de água (turbulência), aderência de algas ou enraizamento de plantas aquáticas no sedimento e atividade de microrganismos (bioturbação ou formação de bolhas por produção de gases) (TUNDISI, 2008).

Em condições de baixas concentrações de oxigênio, o íon Fe encontra-se na forma reduzida (Fe^{2+} ou íon ferroso), solúvel em água e, portanto, não precipita ou adsorve íons fosfato. Já em sedimentos com elevada concentração de matéria orgânica, sob condições anóxicas, o íon SO_4^{2-} é reduzido a S^{2-} e ocorre a produção de H_2S ou a formação de sulfeto ferroso (FeS), altamente insolúvel. Essas condições podem impedir a retenção de P por adsorção/precipitação com Fe, deixando-o livre para se deslocar da solução do sedimento para a coluna de água por meio de processos de difusão (REDDY et al., 1999; ESTEVES, 2011).

3.6 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

3.6.1 Conceitos gerais

A adsorção é frequentemente representada em termos de isotermas, construídas com base em experimentos de adsorção realizados a temperatura e pressão constantes. As isotermas relacionam os processos de sorção e dessorção de substâncias (adsorvato) entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida. Elas mostram a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente (q), em função da concentração de equilíbrio (C_e) (STUMM; MORGAN, 1996).

Para gerar uma isoterma, adiciona-se uma massa de adsorvente (m) a um volume (V) de diferentes soluções de adsorvato com concentrações iniciais conhecidas. Essas soluções ficam em agitação com o adsorvente até que o equilíbrio seja atingido e depois são centrifugadas para que o sobrenadante possa ser analisado para quantificar o adsorvato na fase líquida (i.e., C_e). Admite-se que a diferença entre a quantidade de adsorvato inicial e a remanescente na solução em equilíbrio encontra-se adsorvida na superfície adsorvente (BOHN; MCNEAL; O'CONNOR, 2001). Assim, o experimento de adsorção gera um conjunto de valores de q e C_e que permitem a construção da isoterma. Os valores de q podem ser calculados pela Equação 1. As unidades podem ser definidas de acordo com a necessidade do estudo.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

[q]: quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

[V]: volume de solução de base (L);

[m]: massa do adsorvente (g);

[C_0]: concentração inicial do adsorvato na solução de base ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

[C_e]: concentração do adsorvato na solução de base em equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

A isoterma é representada por um gráfico de q x C_e (Figura 7). A isoterma linear representa a proporcionalidade entre a quantidade de adsorvato retida no adsorvente e a concentração de equilíbrio. A isoterma favorável indica que a massa de adsorvato retido no adsorvente é elevada para baixas concentrações de equilíbrio, enquanto que na isoterma desfavorável essa quantidade é menor mesmo para altas concentrações. Já a isoterma irreversível evidencia a independência entre as duas variáveis (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 7 – Esquema do comportamento típico de isotermas de adsorção.

Fonte: Adaptado de Nascimento et al. (2014).

Depois de obter o gráfico, podem-se ajustar modelos de isotermas para que os dados experimentais sejam representados por meio de equações matemáticas. O modelo mais simples é o linear, que descreve uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de adsorvato retida pelo adsorvente e a concentração de adsorvato na solução após o equilíbrio (Equação 2). A isoterma linear descreve bem o processo de absorção e pode ser apropriada para a adsorção nos casos de baixas concentrações de adsorvato ou sólidos com baixo potencial de sorção (WEBER; MCGINLEY; KATZ, 1991).

$$q = K_d \cdot C_e \quad (2)$$

[q]: quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

[K_d]: constante da relação entre adsorvente e adsorvato;

[C_e]: concentração da solução em equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Os modelos matemáticos não lineares de isoterma mais citados na literatura são os propostos por Langmuir e Freundlich. Eles possuem dois parâmetros que podem ser estimados por linearização ou por métodos numéricos iterativos (e.g., método de Gauss-Newton, mínimos quadrados). Outros modelos que envolvem três ou mais

parâmetros precisam ser ajustados necessariamente por métodos numéricos e geralmente são utilizados *softwares* de análise de dados.

A equação de Langmuir baseia-se em três premissas: (i) a superfície de adsorção é homogênea; (ii) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do adsorvato; (iii) a adsorção ocorre em uma camada monomolecular, tornando-se máxima quando cobre toda a superfície do adsorvente (BOHN; MCNEAL; O'CONNOR, 2001). O modelo de isoterma de Langmuir é muito utilizado porque fornece parâmetros que permitem estimar a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx.}}$) e a força das ligações entre o adsorvato e o adsorvente (K_L). A Equação 3 é a forma não linear da equação de Langmuir. A Equação 4 é a forma linearizada, que pela representação gráfica de C_e/q em função de C_e é uma reta com coeficiente angular $1/q_{\text{máx.}}$ e coeficiente linear $1/(q_{\text{máx.}} \cdot K_L)$. Para superfícies com baixo potencial de sorção, o modelo de Langmuir se reduz a uma relação linear (WEBER; MCGINLEY; KATZ, 1991).

Não linear:

$$q = \frac{q_{\text{máx.}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Linear:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\text{máx.}}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\text{máx.}} \cdot K_L} \quad (4)$$

[q]: quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

[K_L]: constante da relação entre adsorvente e adsorvato;

[C_e]: concentração da solução em equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

[$q_{\text{máx.}}$] capacidade máxima de adsorção ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

Em geral, se os dados não podem ser ajustados a uma equação de Langmuir, a equação de Freundlich (Equação 5) oferece uma boa aproximação (BOHN; MCNEAL; O'CONNOR, 2001). Essa equação é empírica e pode ser utilizada em superfícies adsorventes heterogêneas e sorção em multicamadas. O modelo de Freundlich assume que a energia de adsorção decresce de maneira logarítmica com o aumento da cobertura da superfície adsorvente (STUMM; MORGAN, 1996). Também é possível utilizar a equação de Freundlich na forma linear com a aplicação do logaritmo

neperiano (Equação 6), em que a representação gráfica de $\ln q$ em função de $\ln C_e$ é uma reta com coeficiente angular $1/n$ e coeficiente linear $\ln K_F$.

Não linear:
$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Linear:
$$\ln q = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

[q]: quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

[1/n]: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

[K_F]: constante empírica que expressa a força da adsorção;

[C_e]: concentração da solução em equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

O modelo de Freundlich, comparado ao de Langmuir, não pressupõe a formação de uma monocamada com o aumento da concentração de adsorvato na solução em equilíbrio. Dessa forma, a capacidade de adsorção poderia incrementar à medida que essa concentração de equilíbrio aumenta (i.e., não ocorre a saturação do adsorvente), o que é fisicamente impossível (NASCIMENTO et al., 2014). A isoterma de Freundlich não é recomendada para descrever dados experimentais em concentrações muito baixas ou o efeito de saturação em elevadas concentrações, apesar do ajuste satisfatório para faixas médias (WORCH, 2012).

3.6.2 Aplicação das isotermas para a adsorção em sedimentos

As isotermas de adsorção são ferramentas interessantes para avaliar a capacidade de sorção dos sedimentos e complementar as informações de modelos conceituais como o da espiral de nutrientes (NEWBOLD et al., 1983). No caso do P, uma espiral consiste na distância em que um íon fosfato é transportado até completar um ciclo completo, passando da forma inorgânica dissolvida para as formas particulada/orgânica nos diferentes componentes do ecossistema e retornando à forma dissolvida (WITHERS; JARVIE, 2008). Assim, as variações na distância percorrida pelo íon fosfato (i.e., comprimento da espiral) podem ser, em parte, explicadas pelo potencial de retenção ou liberação de P pelos sedimentos (SMITH, 2009; GRIFFITHS; JOHNSON, 2018).

Quando os sedimentos entram em contato com a água, ocorrem trocas de P entre ambos até que o equilíbrio dinâmico seja alcançado, ou seja, até que a sorção e a dessorção se igualem e as concentrações de P se estabilizem (ZHOU; TANG; WANG, 2005). Assim, os experimentos de adsorção podem ser realizados com os sedimentos de fundo de ambientes aquáticos (superfície adsorvente) e diferentes soluções de base com concentrações iniciais adicionadas de PSR (solução de adsorvato).

As isotermas também podem ser aplicadas aos ensaios com sedimentos para explorar os mecanismos que contribuem para a ciclagem de P, estimando a contribuição dos processos bióticos para a retenção. Para isso, realiza-se o ensaio em duas séries: uma com o sedimento natural do ambiente e outra com o sedimento esterilizado. Diversas técnicas de esterilização são utilizadas na literatura, a exemplo da autoclavagem, tratamento por raios gama (γ) e adição de biocidas como o cloreto de mercúrio (HgCl_2) (SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2020).

Os ensaios de adsorção são comumente realizados utilizando superfícies adsorventes que não possuem concentrações iniciais da substância de interesse adsorvidas em seus sítios de adsorção. No caso dos sedimentos, contudo, o P já está presente em condições naturais e influenciará as concentrações de equilíbrio (HOUSE; DENISON; ARMITAGE, 1995; ZHOU; TANG; WANG, 2005). Os modelos matemáticos de isotermas precisam ser adaptados para considerar esse fator (Quadro 2). A adaptação é importante para o cálculo correto de parâmetros da isoterma que auxiliam a prever a interação do sedimento com a água, a exemplo da EPC_0 .

Quadro 2 – Modificações propostas por diferentes autores nos modelos matemáticos de isotermas para aplicação em estudos de adsorção com sedimentos.

Autor	Ambiente analisado	Solução de base	Equação
House et al. (1995)	Rio	Água deionizada + CaCl ₂	Equação 7, modificada do modelo linear $\Delta n_a(t) = K_d \cdot c(t) - n_i$ <p>t é o tempo de contato; [n_i]: quantidade inicial sorvida de P; [Δn_a]: mudança na quantidade sorvida relativa ao inicial n_i (i.e., final n_a menos inicial n_i); [c]: concentração de P, depende do tempo, mas em t=24h é C_e.</p>
House & Denison (2000)	Rio	Água deionizada + CaCl ₂	Equação 8, modificada de Freundlich $\Delta n_a = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} - n_i$ <p>[K_F e n]: constantes de Freundlich.</p>
Koski-Vähälä & Hartikainen (2001)	Lago	Água deionizada	Equação 9, modificada de Langmuir $q = \frac{q_{máx} \cdot C_e}{K \cdot C_e} - q_0$ <p>[q₀]: interseção com o eixo y, isto é, a quantidade de P por massa de sedimento na solução de base sem nenhum P inicial; [K]: concentração de P na solução em que metade dos sítios de adsorção estão ocupados.</p>
Zhou et al. (2005)	Lago	Água deionizada + NaCl	Equação 10, modificada de Langmuir $q = \frac{q_{máx} \cdot C_e}{K \cdot C_e} - NAP$ <p>[NAP]: quantidade inicial de P trocável adsorvido no sedimento;</p>

NAP – *Native adsorbed exchangeable phosphorus*.

Observações: as equações foram adaptadas conforme a notação das variáveis já apresentadas no trabalho, exceto para variáveis que aparecem pela primeira vez.

Fonte: Elaborado pela autora.

House et al. (1995) equacionaram o modelo linear (Equação 7), considerando as variações em função do tempo na concentração de P na fase líquida (c) e na quantidade de P adsorvida aos sedimentos (Δn_a). O modelo foi desenvolvido para os ensaios com os sedimentos de fundo de rios. O parâmetro EPC₀ é obtido após um tempo de contato de 24h entre a água e o sedimento no ensaio de adsorção, após o qual é esperado o equilíbrio entre a sorção e a dessorção de P (i.e., Δn_a = 0). Esse modelo linear pode ser aplicado para baixas concentrações de P em solução, tipicamente inferiores a 10 μmol·L⁻¹ (HOUSE; DENISON, 2000).

House & Denison (2000) utilizaram a Equação 8 para aplicação do modelo de Freundlich no ensaio de adsorção no sedimento de rios. Ao contrário do modelo linear, Freundlich pode ser aplicado para um intervalo maior de concentrações. O cálculo completo de Δn_a é apresentado na Equação 11. A partir dela, é possível assumir que: (1) a sorção é o processo dominante durante as 24h de agitação ($m_0=0$); (2) $v_i \cdot c_i \ll m_s$; e (3) $v_i \ll V$. Essas simplificações resultam na Equação 12.

$$\Delta n_a = \frac{[v_i \cdot c_i + m_s + m_0 - C_e \cdot (V - v_i)]}{m} \quad (11)$$

$$\Delta n_a = \frac{[m_s - C_e \cdot V]}{m} \quad (12)$$

[C_e]: concentração da solução em equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

[c_i]: concentração de PSR na água dos poros do sedimento ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

[V]: volume de água do ensaio de adsorção (L);

[v_i]: volume de água nos poros do sedimento (L);

[m]: massa de sedimento (g);

[m_s]: quantidade de P adicionada ao sedimento nos ensaios de adsorção (μg);

[m_0]: efeito da geração ou perda de PSR causada por outros processos que não a sorção (μg).

Os parâmetros de Freundlich (K_F e n) podem ser calculados por regressão, plotando a isoterma $\Delta n_a \times C_e$, ou pode-se otimizar a Equação 8 para obter K_F , n e n_i a partir dos dados experimentais obtidos no ensaio de adsorção (HOUSE; DENISON, 2000). Após a obtenção dos parâmetros K_F e n , é possível calcular o parâmetro EPC_0 , que é a concentração de equilíbrio quando $\Delta n_a = 0$ (Equações 13 e 14).

$$\Delta n_a = 0 = K_F \cdot \text{EPC}_0^{\frac{1}{n}} - n_i \quad (13)$$

$$\text{EPC}_0 = \left(\frac{n_i}{K_F} \right)^n \quad (14)$$

[n]: constante relacionada à heterogeneidade da superfície (adimensional);

[K_F]: constante empírica que expressa a força da adsorção;

[EPC_0]: concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Koski-Vähälä & Hartikainen (2001) efetuam o ajuste da Equação 9 por um procedimento iterativo do *software* SAS e não detalham a formulação para o cálculo do parâmetro EPC_0 , mas o descrevem como a concentração de equilíbrio obtida na interseção da curva com o eixo das abcissas do gráfico $q \times C_e$. Nesse método, a compensação da quantidade inicial de P nos sedimentos é realizada pela variável q_0 , que é quantidade de P desorvida por massa de sedimento na condição em que a solução de base não possui nenhuma concentração inicial de P.

O modelo de Langmuir também foi adaptado por Zhou et al. (2005) para ensaios utilizando o sedimento de lagos. Quando $C_0 = 0$, isto é, a concentração inicial na solução de base é zero, é possível obter a Equação 15 a partir da Equação 10 (Quadro 2). Segundo os autores, a variável NAP representa uma estimativa da quantidade inicial de P retido nos sedimentos.

$$NAP = \frac{q_{\text{máx.}} \cdot C_e^0}{K \cdot C_e^0} + C_e^0 \cdot \frac{V}{m} \quad (15)$$

$[C_e^0]$: concentração de equilíbrio de P trocável na solução quando não há adição de P na solução de base, ou seja, o P existente é o inicial do sedimento ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

Substituindo as Equações 1 e 15 na Equação 10, obtém-se um modelo para descrever a sorção de P em sedimentos de lagos que contêm diferentes quantidades iniciais de P trocável adsorvido no sedimento (Equação 16), permitindo o ajuste não linear dos dados do ensaio de adsorção pelo método dos mínimos quadrados. As variáveis K e $q_{\text{máx.}}$ são obtidas nessa otimização numérica.

$$\frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{q_{\text{máx.}} \cdot C_e}{K \cdot C_e} - \left(\frac{q_{\text{máx.}} \cdot C_e^0}{K \cdot C_e^0} + C_e^0 \cdot \frac{V}{m} \right) \quad (16)$$

Quando se utiliza uma solução de base preparada a partir de água deionizada ou outras soluções com concentração inicial zero de P, é possível obter a desorção e aplicar os métodos descritos. Porém, caso se utilize a água do rio ou outra solução de base natural, dependendo da concentração inicial de P, pode ocorrer adsorção em todos os pontos da curva, sem que seja observada a desorção. Isso não significa

que a quantidade inicial de P trocável é zero, mas que a concentração em solução favoreceu a adsorção. Para esses casos, a formulação de House & Denison (2000) é vantajosa por considerar o P inicial dos sedimentos como um parâmetro da otimização e não um dado de entrada. Contudo, como o ajuste é feito apenas com dados de adsorção, pode ser que valor ajustado para o parâmetro n_i seja zero, resultando em um valor nulo para o parâmetro EPC_0 . Outra forma de calcular esse parâmetro é por extrapolação da curva ajustada, uma vez que alguns artigos apontam que os resultados de EPC_0 obtidos dessa forma são próximos aos obtidos com os dados de dessorção (HENSON; LASATER; HAGGARD, 2019).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ETAPA DE REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA

A presente revisão se propôs a identificar artigos publicados na literatura em periódicos indexados revisados por pares sobre o potencial de retenção ou liberação de P pelos sedimentos de fundo de ambientes lóticos, expresso pelo parâmetro EPC_0 . Buscou-se elucidar as seguintes questões, relativas à dinâmica de P entre a água e o sedimento: (1) qual a função dos sedimentos na retenção/liberação de P? (2) como as atividades humanas têm impactado as trocas entre os sedimentos e a coluna de água? (3) qual a contribuição dos processos bióticos na retenção/liberação de P? Para os fins do presente estudo, associou-se o impacto antrópico, especificamente, às fontes pontuais (e.g., lançamento de ETEs sem etapa de tratamento terciária) e difusas (e.g., fertilizantes agrícolas, escoamento de áreas urbanas) de poluição.

Além disso, foram consideradas outras questões relacionadas aos aspectos metodológicos dos ensaios e à influência das condições ambientais (e.g., velocidade, vazão, temperatura da água) e das características físico-químicas e biológicas da água e do sedimento (e.g., pH, concentrações de PSR) na dinâmica de P. Para tanto, buscou-se compreender: (1) a interferência dos métodos dos ensaios de adsorção nos resultados de EPC_0 ; e (2) as principais variáveis reportadas na literatura que influenciam o parâmetro EPC_0 .

Foi realizada, em fevereiro/2021, uma revisão sistemática de artigos publicados em todos os anos disponíveis nas bases de dados *Web of Science* (WoS) e *Scopus*. A pesquisa identificou artigos contendo no título, no resumo ou entre as palavras-chave pelo menos uma das expressões relativas a cada um dos seguintes tópicos: (1) estudos relacionados com o P dissolvido (*phosph**, *soluble reactive phosphorus*, *SRP*); (2) estudos voltados ao equilíbrio de P (*equilibrium phosph* concentrat**, *EPC**, *equilibrium P concentrat**); (3) estudos em rios ou riachos (*river**, *stream**); e (4) estudos com sedimento (*sediment**). Utilizou-se o recurso de busca por truncagem com o sinal asterisco (*) para recuperar palavras no plural e variações na escrita. Apesar de o objetivo ser a localização de artigos que analisaram os sedimentos de fundo, optou-se por não exigir a ocorrência obrigatória dessa expressão, já que muitos autores não especificam essa informação nos campos pesquisados.

Foram obtidos 132 artigos na base WoS (de 1991 a 2020) e 124 na base Scopus (de 1978 a 2020). As informações completas dos artigos foram exportadas no formato

BibTeX, resultando em dois arquivos, um para cada base. A partir dos títulos (e resumos, quando necessário) das publicações, foi conduzida uma pré-seleção para descartar as que não estavam alinhadas ao objetivo do presente estudo. Os critérios para a exclusão foram:

- Estudos não relacionados com os sedimentos de fundo (e.g., sedimentos suspensos, sedimentos da planície de inundação);
- Estudos não relacionados com ambientes lóticos naturais de água doce (e.g., canais artificiais de drenagem, reservatórios, sistemas de *wetlands*);
- Estudos focados no fluxo de nutrientes ou de material particulado da bacia hidrográfica para os cursos de água;
- Estudos focados em simulação ou modelagem;
- Estudos exclusivamente laboratoriais, sem etapa de coleta de amostras em campo ou focados apenas no processo físico-químico de adsorção;

Além disso, foram consideradas somente as publicações com texto completo publicado em português ou inglês. Nenhum artigo em português satisfez aos critérios da busca, então apenas artigos em inglês foram analisados. Um artigo de especial relevância para o tema, que não foi selecionado pelo conjunto de palavras-chave, foi adicionado em um dos arquivos BibTeX (TAYLOR; KUNISHI, 1971). Após a pré-seleção, os arquivos BibTeX das duas bases foram importados no R Studio para serem combinados, excluindo as repetições, por meio da ferramenta “mergeDbSources” do pacote *Bibliometrix* (versão 3.0.4) (ARIA; CUCCURULLO, 2017). Isso resultou em 63 artigos que foram utilizados para uma análise bibliométrica com o pacote *Bibliometrix*. Foram obtidas as estatísticas sobre a frequência de publicações por ano, os 10 artigos mais recentes e os 10 mais citados, os principais países envolvidos nas pesquisas, além de uma descrição sumária dos resultados da análise.

Para as demais análises, os 63 artigos foram avaliados com base nos resumos (e texto completo, quando necessário) para separação em quatro grupos de artigos que avaliaram (ver Apêndice A):

- (1) o papel dos sedimentos na dinâmica de P ($n = 49$);
- (2) a contribuição da biota dos sedimentos na retenção ou liberação de P ($n = 15$);

- (3) os aspectos metodológicos do ensaio de adsorção para a determinação do parâmetro EPC_0 ($n = 10$);
- (4) os parâmetros que influenciaram nos resultados de EPC_0 , como metais, pH, condutividade elétrica, entre outros ($n = 29$).

Vale ressaltar que alguns artigos se enquadraram em mais de um grupo, pois avaliaram mais de um aspecto simultaneamente. Os 10 artigos mais recentes do grupo 1 foram comparados utilizando os dados reportados pelos autores, por meio de um gráfico relacionando os parâmetros PSR e EPC_0 . Os dados foram separados conforme as principais fontes de poluição de P presentes na bacia estudada (Apêndice A). Para a obtenção das informações, fez-se uma consulta aos elementos gráficos apresentados pelos autores no texto do artigo e no material suplementar. Quando necessário, os dados foram extraídos pelo *software* Getdata Graph Digitizer (versão 2.26). Nos casos em que não foi possível obter os dados por meio das informações disponibilizadas, utilizou-se o próximo artigo do grupo 1 de uma lista ordenada por ano de publicação.

Especificamente para o grupo 2, foram selecionados os artigos que avaliaram os resultados de EPC_0 para os sedimentos naturais e esterilizados. As principais observações desses artigos foram resumidas em um quadro comparativo. O mesmo procedimento foi adotado para os artigos do grupo 3, selecionando aqueles que analisaram os resultados de EPC_0 para diferentes soluções de base. Os demais artigos desses grupos foram utilizados para outras análises descritivas ou para discussão. No caso do grupo 4, fez-se uma descrição qualitativa das principais variáveis de controle reportadas nos artigos por meio de um quadro.

4.2 ETAPA EXPERIMENTAL

4.2.1 Descrição dos rios e riachos e plano de amostragem

Para avaliar o equilíbrio dinâmico de P entre os sedimentos de fundo e a água foram selecionados quatro cursos de água de diferentes portes e condições ambientais, localizados no interior do Estado de São Paulo nos municípios de São Carlos, Araraquara, Vinhedo e Valinhos. Esses ambientes foram escolhidos por representarem uma diversidade de características ambientais (Quadro 3) e, ainda, por serem objetos de pesquisas em andamento sobre retenção de nutrientes (Processo FAPESP 2018/21412-9).

Quadro 3 – Informações gerais sobre a localização dos cursos de água, área da bacia, tipo de solo, uso predominante do solo e condições ambientais da área de estudo.

Ambiente	Localização	Área da bacia (km ²)	Tipo de solo da bacia *	Uso do solo predominante	Condições ambientais
Riacho Espraiado	São Carlos (SP)	3,30	Latossolo vermelho distroférico	Vegetação natural	Preservado
Riacho Fortaleza	Araraquara (SP)	15,4	Latossolo vermelho distroférico	Cultura de eucalipto	Preservado
Riacho Santa Maria do Leme	São Carlos (SP)	11,1	Latossolo vermelho distroférico	Área urbana	Fontes difusas de poluição urbana
Rio Pinheiros	Vinhedo e Valinhos (SP)	126,0	Argissolo vermelho-amarelo distrófico	Área urbana	Fontes difusas de poluição urbana e lançamento de efluentes tratados

* Mapa de solos do Brasil (EMBRAPA SOLOS, 2020).

Fonte: Elaborado pela autora.

As coletas de amostras de água e dos sedimentos de fundo foram realizadas em fevereiro/2020 e em dezembro/2020, sempre em escoamento de base. No mês de fevereiro/2020, foram estudados o riacho Fortaleza (um dos mais preservados) e o rio Pinheiros (um dos mais impactados) para avaliação dos métodos de coleta e análise e definição dos parâmetros dos ensaios laboratoriais. Em dezembro/2020, a campanha amostral foi realizada novamente no rio Pinheiros e foram incluídos os riachos Espraiado e Santa Maria do Leme, visando contemplar diferentes condições ambientais. A coleta não pôde ser repetida no riacho Fortaleza porque sua área de estudo está localizada em uma propriedade privada que estava com acesso restrito em dezembro/2020 devido à pandemia de COVID-19.

Os comprimentos dos trechos amostrados em cada ambiente (Quadro 4) foram determinados conforme a viabilidade de acesso no local e de forma a evitar alterações significativas nas condições do fluxo e no uso e ocupação do solo. O rio Pinheiros foi separado em dois trechos de coleta (PIN_M e PIN_J), para permitir a avaliação da dinâmica de P a montante e a jusante do lançamento de efluentes tratados pela ETE Pinheirinho. A Figura 8 apresenta algumas fotografias dos trechos dos ambientes aquáticos avaliados na pesquisa.

Quadro 4 – Informações sobre a extensão, coordenadas e área de contribuição dos trechos de coleta.

Curso de água	Trecho	Extensão (m)	Coordenadas do trecho			Área de contribuição (km ²) ¹
				Latitude	Longitude	
Espraiado	ESP	132	Início	21°59'41,52" S	47°52'21,72" O	2,5
			Fim	21°59'45,48" S	47°52'23,16" O	
Fortaleza	FOR	91	Início	21°48'3,24" S	48°0'0,36" O	9,3
			Fim	21°48'1,08" S	47°59'58,2" O	
Santa Maria do Leme	SML	255	Início	21°59'48,84" S	47°54'7,56" O	11,0
			Fim	21°59'56,04" S	47°54'3,6" O	
Pinheiros	PIN _M ²	435	Início	23°00'20,9" S	46°59'5,7" O	18,8
			Fim	23°00'32,8" S	46°58'57,9" O	
	PIN _J ³	2.163	Início	23°00'18,5" S	46°59'10,0" O	26,7
			Fim	22°59'13,0" S	46°59'22,9" O	

¹ Considerando a área a montante do último ponto de coleta em cada trecho.

² Trecho a montante do lançamento de efluentes tratados no rio Pinheiros.

³ Trecho a jusante do lançamento de efluentes tratados no rio Pinheiros.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 8 – Fotografias dos trechos de coleta no (A) rio Pinheiros, (B) riacho Fortaleza, (C) riacho Espraiado, e (D) riacho Santa Maria do Leme.

Fonte: Elaborado pela autora.

As microbacias dos riachos Espraiado (Figura 9) e Fortaleza (Figura 10) possuem uma significativa cobertura vegetal na área de contribuição do trecho de coleta. A vegetação da microbacia do riacho Espraiado é nativa, enquanto que a microbacia do riacho Fortaleza é ocupada majoritariamente por culturas de eucalipto. Para ambos os riachos, observou-se que as matas ciliares na área de contribuição dos trechos ESP e FOR estavam conservadas à época das amostragens. Assim, para as condições da pesquisa, os riachos Espraiado e Fortaleza foram considerados ambientes de referência.

Figura 9 – Mapa de localização da microbacia do riacho Espraiado e indicação do trecho de coleta (ESP) e área de contribuição do ponto amostrado mais a jusante.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 – Mapa de localização da microbacia do riacho Fortaleza e indicação do trecho de coleta (FOR) e área de contribuição do ponto amostrado mais a jusante.

Fonte: Elaborado pela autora.

O riacho Santa Maria do Leme está localizado em uma microbacia com uso do solo constituído por áreas urbanas, de pastagem e de cultivo de cana-de-açúcar (Figura 11). A ocupação urbana representa 35% do uso do solo da bacia e é majoritária no trecho SML. Ao longo das coletas, foram identificados sinais de degradação na mata ciliar nas proximidades dos pontos amostrados, à época majoritariamente composta por vegetação rasteira e algumas espécies arbóreas.

Figura 11 – Mapa de localização da microbacia do riacho Santa Maria do Leme e indicação do trecho de coleta (SML) e área de contribuição do ponto amostrado mais a jusante.

Fonte: Elaborado pela autora.

O rio Pinheiros passa pelos municípios de Vinhedo e Valinhos e está localizado em uma bacia urbanizada (Figura 12). A ETE Pinheirinho é operada pela autarquia municipal Sanebavi – Saneamento Básico Vinhedo e trata 70% do esgoto coletado no município, com eficiência de remoção da carga orgânica de 90% (SANEBABI, 2021). A ETE emprega o tratamento secundário pela utilização do sistema de lodos ativados com aeração prolongada por ar difuso.

Figura 12 – Mapa de localização da microbacia do rio Pinheiros e indicação dos trechos de coleta (PIN_M e PIN_J) e áreas de contribuição a montante e a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Pinheirinho.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.2 Variáveis hidrológicas

As variáveis hidrológicas vazão ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e velocidade média ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), relevantes para a compreensão das interações entre a água e o sedimento, foram estimadas em todas as coletas pelo método do pulso de soluto conservativo proposto por Webster & Valett (2007) nos trechos FOR, ESP e SML, e pelo método do molinete hidrométrico apresentado por Santos et al. (2001) no caso dos trechos PIN_M e PIN_J. Em todas as estações de coleta foram realizadas medições complementares de largura e profundidade em diferentes pontos da seção transversal com auxílio de uma trena.

Para a aplicação do método do pulso de soluto conservativo, um determinado volume de solução de concentração conhecida de cloreto de sódio (NaCl) foi lançado em um ponto do curso de água. Em outro ponto a jusante do lançamento, a condutividade elétrica da água foi medida em intervalos de 30 s após o pulso até que o valor retornou para as condições iniciais. Os valores de condutividade elétrica obtidos foram convertidos em uma curva de concentrações em $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, para a obtenção

da vazão pelo quociente entre a massa total adicionada de NaCl e a área sob a curva. Já a velocidade da água foi calculada dividindo-se a distância entre os pontos de lançamento e de medição pelo tempo até o pico da curva de concentrações ao longo da passagem da pluma do soluto. O método do molinete é mais adequado para rios de maior porte (vazão superior a $100 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$) e consiste no cálculo da vazão pela medição direta da velocidade da água, além da largura e da profundidade em diferentes seções do curso de água.

4.2.3 Aspectos climáticos

Segundo a classificação climática de Köppen, os municípios de São Carlos e Araraquara possuem clima do tipo Cwa (subtropical úmido), caracterizado por invernos secos e verões quentes (ALVARES et al., 2013). Em São Carlos, dados médios de precipitação de 1996 a 2006 indicaram que os meses de maior pluviosidade são janeiro (264 mm) e dezembro (252 mm), e os meses de menor pluviosidade são julho (23 mm) e agosto (25 mm) (MARCUIZZO, 2017). Em Araraquara, a série histórica de precipitação para o período de 2004 a 2013 do Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIIAGRO, 2021) também indicou que janeiro e dezembro são os meses mais chuvosos, com médias mensais de 266 mm e 207 mm, respectivamente.

Já os municípios de Vinhedo e Valinhos possuem clima do tipo Cfa (oceânico) na classificação de Köppen, cujas características principais são a ausência de estação seca e as temperaturas elevadas no verão (ALVARES et al., 2013). Para esses municípios, dados de precipitação para o período de 1961 a 1990 indicaram que os meses mais úmidos são janeiro e dezembro, com precipitações médias superiores a 200 mm; já os meses mais secos são julho e agosto, com valores médios inferiores a 50 mm (BARDIN-CAMPAROTTO et al., 2013).

4.2.4 Caracterização da água

Os trechos a montante e a jusante do lançamento da ETE Pinheirinho (PIN_M e PIN_J) foram divididos, de forma proporcional a seu comprimento, em cinco estações de coleta, totalizando 10 estações. Foram coletadas amostras de água da superfície, por conta da pequena lâmina d'água (em geral, inferior a 0,5 m), sempre no centro do canal principal. As amostras das estações de coleta de cada trecho foram misturadas em campo para a obtenção de duas amostras compostas, relativas à situação do rio

antes (trecho de montante) e depois (trecho de jusante) do lançamento dos efluentes tratados na ETE Pinheirinho (Figura 13).

Figura 13 – Método de amostragem de água para o rio Pinheiros nos trechos a montante (PIN_M) e a jusante (PIN_J) do lançamento de efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Pinheirinho.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os trechos SML, ESP e FOR foram divididos, também de forma proporcional aos seus comprimentos, em 10 estações de coleta. Por conta da pequena profundidade (em geral, inferior a 0,5 m), apenas uma amostra superficial foi coletada em cada estação, no centro da seção transversal. As amostras foram misturadas em campo para compor uma única amostra representativa de cada trecho (Figura 14).

Figura 14 – Método de amostragem de água para os trechos dos riachos Espirado (ESP), Fortaleza (FOR) e Santa Maria do Leme (SML).

Fonte: Elaborado pela autora.

Em cada estação de coleta, utilizou-se uma sonda multiparâmetros para determinação de parâmetros físicos e químicos da água, como temperatura, turbidez, pH, potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica (CE) e oxigênio dissolvido (OD). A composição das amostras foi feita em galões de polietileno de 5 L, imediatamente após a coleta em cada estação. As amostras compostas foram acondicionadas em gelo e transportadas para o Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE), da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). As amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm e armazenadas em refrigeração a 4°C. Essas amostras foram utilizadas para análises de PSR e também como solução de base dos ensaios de adsorção, em um prazo máximo de 48h. Especificamente em dezembro/2020, as concentrações dos metais Al, Ca, Fe e Mn nas amostras de água foram analisados no Laboratório de Saneamento (LABSAN) da EESC-USP. O Quadro 5 apresenta os métodos de análise dos parâmetros estudados e os respectivos equipamentos.

Quadro 5 – Parâmetros de qualidade da água analisados em laboratório, conforme os métodos e equipamentos utilizados.

Variável	Unidade	Método	Equipamento
Temperatura	°C	Potenciometria	Sonda multiparâmetros Hanna 9829
Turbidez	NTU	Nefelometria	
pH	-	Potenciometria	
Potencial de oxirredução (ORP)	mV	Potenciometria	
Condutividade elétrica (CE)	µS cm ⁻¹	Condutimetria	
Oxigênio Dissolvido (OD)	mg·L ⁻¹	Sensor Óptico	
Fósforo solúvel reativo (PSR)	µg·L ⁻¹	Espectrofotometria, método 4.500 P.E (APHA; AWWA; WEF, 2017)	Espectrofotômetro Hach Método do Ácido Ascórbico
Alumínio (Al)	mg·L ⁻¹	Espectrofotometria, método 3111 (APHA; AWWA; WEF, 2017)	Espectrofotômetro Varian, modelo AA 240FS/VGA77
Cálcio (Ca)			
Ferro (Fe)			
Manganês (Mn)			

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.5 Caracterização do sedimento

Para compor a amostra representativa de cada trecho, foi utilizada a porção superficial (0-5 cm) dos sedimentos (HAGGARD; STANLEY; HYLER, 1999; JARVIE

et al., 2005; TYE et al., 2016). Atribui-se maior atividade química e biológica a essa camada superior, pois ela possui maior porosidade em relação às camadas mais profundas e, conseqüentemente, interage mais intensamente com a coluna de água sobrejacente (STUMM; MORGAN, 1996). A amostragem do sedimento foi realizada nas mesmas estações de coleta definidas para a caracterização da água. Foram coletadas de duas a seis amostras aleatórias na seção transversal em cada uma das estações. As amostras foram misturadas em campo em uma única amostra composta por trecho (Figura 15). Os sedimentos foram coletados com auxílio de pá manual em todos os cursos de água.

Figura 15 – Método de amostragem de sedimento para os trechos dos riachos Espirado (ESP), Fortaleza (FOR) e Santa Maria do Leme (SML) e para os trechos a montante (PIN_M) e a jusante (PIN_J) do lançamento de efluentes tratados.

Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos para preservar a umidade natural, mantidas em uma caixa térmica com gelo, e posteriormente analisadas no laboratório BIOTACE. Foi utilizada uma subamostra com a fração que passou na peneira de abertura 2 mm para os ensaios de teor de umidade, pH em água (pH_{H₂O}) e em KCl 1 N (pH_{KCl}), matéria orgânica (MO) e adsorção de P. O teor de umidade e o percentual de matéria orgânica foram determinados de acordo com a metodologia de Trindade (1980). Já os parâmetros pH_{H₂O} e pH_{KCl} foram determinados segundo a metodologia do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (2017). A partir dos dados de pH, também foi calculado o delta pH (Δ pH) pela Equação 17.

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (17)$$

O parâmetro ΔpH reflete as cargas elétricas presentes na composição do sedimento, indicando a predominância de cargas negativas ($\Delta pH < 0$), positivas ($\Delta pH > 0$) ou equivalência de cargas (ponto de carga zero, $\Delta pH = 0$). O sedimento tende a reter mais ânions quando há a predominância de cargas positivas e, por outro lado, a tendência é de retenção de cátions quando predominam as cargas negativas.

Para a coleta de dezembro/2020, as concentrações dos metais Al, Ca, Fe e Mn presentes nas amostras de sedimento foram analisados no LABSAN, conforme a metodologia 3111 de espectrofotometria de absorção atômica com chama (APHA; AWWA; WEF, 2017). O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Varian, modelo AA 240FS/VGA77.

4.2.6 Ensaios de adsorção e determinação da concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC₀)

Os ensaios de adsorção foram realizados de acordo com o procedimento adotado por Lucci, McDowell e Condron (2010), utilizando a fração úmida de 2 mm. Imediatamente após a chegada das amostras nas instalações do laboratório, os sedimentos foram peneirados a úmido na peneira de 2 mm. A fração que passou foi encaminhada a centrífuga Eppendorf 5804R por 15 min a 1.100 *g* e o sobrenadante foi descartado, resultando em uma fração de sedimentos com granulometria inferior a 2 mm para o ensaio de adsorção. Essa fração foi mantida em refrigeração (4 °C) e na ausência de luz até a realização dos ensaios, em um prazo máximo de sete dias. O delineamento experimental possibilitou uma avaliação preliminar, no contexto dos ambientes tropicais, das questões formuladas para a revisão sistemática da literatura (item 4.1).

Para todas as amostras, os experimentos foram realizados em duas séries, uma utilizando o sedimento natural e outra utilizando o sedimento tratado com azida de sódio (0,001 mol·L⁻¹) para inibir a atividade biológica (DORETTO; RATH, 2013). Como solução de base para essas séries, foram utilizadas as amostras de água de cada rio ou riacho, após a filtração em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm de porosidade. Para a série com o sedimento tratado, a azida foi dissolvida na água e a solução permaneceu em contato com o sedimento por pelo menos 15 min antes do início dos ensaios.

No mês de dezembro/2020, foram realizadas duas séries adicionais de experimentos utilizando o sedimento natural e soluções de base preparadas com água

deionizada e cloreto de cálcio (CaCl_2). As concentrações utilizadas foram 0,0005 M CaCl_2 e 0,001 M CaCl_2 (trechos PIN_M e PIN_J); e 0,0005 M CaCl_2 e 0,01 M CaCl_2 (trechos SML e ESP). Essas concentrações foram escolhidas por serem comuns na literatura para estudos de adsorção em sedimento de rios e para permitirem uma avaliação ampla de seus efeitos nos resultados de EPC_0 .

Os experimentos de adsorção foram realizados por meio da adição de uma massa de 1,6 g (equivalente em massa seca) de sedimento em seis tubos Falcon de 50 mL, juntamente com 40 mL das diferentes soluções de base. Essa proporção foi escolhida para manter uma razão de 1:25 entre o sedimento e a solução (GRAETZ; NAIR, 2009). Em cada um dos tubos Falcon, foi adicionada uma concentração de PSR (na forma de KH_2PO_4) para gerar seis pontos para a construção da isoterma de adsorção ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): 0, 100, 250, 500, 1.000 e 2.000 (PIN_M e PIN_J); e 0, 50, 100, 250, 500, 1.000 (FOR, ESP e SML). Essas faixas foram escolhidas com base nas concentrações ambientais esperadas nos cursos de água e nos resultados de testes preliminares realizados em fevereiro/2020. O PSR inicial (C_0) em cada um dos tubos Falcon foi, portanto, a soma da concentração adicionada com a concentração natural da solução de base utilizada (abaixo do limite de detecção no caso das soluções de CaCl_2). O experimento foi realizado sem réplicas em fevereiro/2020; já em dezembro/2020, as séries foram ensaiadas em duplicata.

Após a adição de KH_2PO_4 , os tubos foram mantidos em agitação em um agitador orbital Ethik a 100 rpm por um período de 24h, no escuro, em temperatura de 23 ± 2 °C (para reproduzir a temperatura média dos ambientes). Em dezembro/2020, foram medidos os valores de pH, ORP e CE das soluções preparadas com CaCl_2 , para comparação com as características da água natural. Após as 24h de agitação, o conteúdo dos tubos foi centrifugado por 10 min a 3.600 *g* e os sobrenadantes foram filtrados em membranas de 0,45 μm e analisados para PSR. A partir disso, aplicou-se a Equação 1 para obtenção das concentrações de PSR retidas por unidade de massa de sedimentos (*q*) e foram construídas as isotermas de adsorção (gráfico *q* x C_e). O conjunto de dados foi ajustado à Equação 8 pelo método dos mínimos quadrados, utilizando os *softwares* Origin 2020 e Microsoft Excel 2016. A Figura 16 apresenta um resumo esquemático do delineamento experimental descrito.

Figura 16 – Representação esquemática do delineamento experimental dos ensaios de adsorção em batelada realizados para a construção da isoterma e determinação da concentração de equilíbrio de fósforo (EPC_0).

Fonte: Elaborado pela autora.

Para os casos em que as concentrações naturais de P da solução de base permitiram a ocorrência de dessorção (dados negativos), o parâmetro EPC_0 para as curvas ajustadas foi calculado pela Equação 14. Procedimento diferente foi adotado no caso em que foram obtidos apenas dados de adsorção. A ausência de dados negativos pode indicar uma das seguintes situações: (i) não há P inicialmente retido no sedimento; ou (ii) as concentrações de P na solução de base são maiores que as inicialmente retidas nos sedimentos, suprimindo a dessorção. Em ambos os casos, o resultado da modelagem numérica é um valor nulo para a quantidade inicial de P

trocável adsorvido nos sedimentos ($n_i = 0$), o que inviabiliza o cálculo do parâmetro EPC_0 pela Equação 14.

No rio Pinheiros, foram obtidos apenas dados de adsorção como resultado das concentrações naturais da água do rio. Assim, outros modelos matemáticos para ajuste dos dados foram avaliados, a exemplo da forma linearizada da equação de Freundlich (Equação 6). O melhor ajuste foi obtido a partir da transformação logarítmica das concentrações de PSR da solução em equilíbrio (Equação 18) (LUCCI; MCDOWELL; CONDRON, 2010). Isso permitiu o ajuste de uma linha de regressão com coeficiente de determinação (R^2) mais próximo da unidade. A partir da equação obtida, os valores de EPC_0 foram calculados por extrapolação, conforme sugerido por Henson, Lasater e Haggard (2019).

$$q = a \cdot \ln C_e + b \quad (18)$$

[C_e]: concentração da solução em equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

[a e b]: parâmetros ajustados pela regressão linear;

[q]: quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

4.2.7 Análise dos resultados experimentais

Os dados obtidos experimentalmente para os rios e riachos selecionados neste estudo foram analisados de forma descritiva pelo cálculo das médias, medianas, mínimos, máximos e desvio padrão da média. Foram elaborados gráficos e tabelas para facilitar a análise, aplicando a escala logarítmica para a transformação dos dados quando necessário para a padronização dos resultados. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o R Studio (versão R 4.0.5) e o Microsoft Excel 2016.

A tendência de sorção ou dessorção de PSR nos ambientes estudados foi avaliada pela Equação 19, em que EPC_{sat} indica a variação relativa da concentração de PSR em relação a EPC_0 . Quando EPC_{sat} é negativo, a tendência é de retenção de P da coluna de água pelo sedimento de fundo. Por outro lado, EPC_{sat} positivo indica a tendência de liberação de P para a coluna de água. A situação de equilíbrio foi considerada para valores de EPC_{sat} entre $\pm 20\%$ (JARVIE et al., 2005).

$$EPC_{\text{sat}} (\%) = \frac{(EPC_0 - \text{PSR})}{EPC_0} \cdot 100 \quad (19)$$

Para verificar a existência de associação entre as variáveis (EPC_0 natural, PSR, EPC_{sat} , temperatura, turbidez, pH, ORP, CE, OD, ΔpH , umidade, MO, vazão e velocidade média), foi gerada uma matriz de correlação de Spearman com nível de significância de 5%. Assim, quando o valor-p foi menor que 0,05, rejeitou-se a hipótese nula da independência estatística dos dados e admitiu-se a existência de correlações significativas. Esse procedimento foi repetido para verificar a correlação com as concentrações dos metais Al, Fe, Ca e Mn nas amostras de dezembro/2020. Também foi realizada a análise de correlação para estudar se a diferença entre a EPC_0 dos sedimentos naturais e tratados (EPC_0 azida - EPC_0 natural) foi influenciada por alguma variável ambiental.

Para avaliar as diferenças entre os resultados dos ensaios de adsorção com sedimentos naturais ($n=7$) e sedimentos tratados com azida ($n=7$), utilizou-se o teste não-paramétrico de Wilcoxon pareado. Optou-se pelo teste não-paramétrico porque para amostras pequenas o teste de normalidade é menos preciso e aumenta a possibilidade de uma suposição não verdadeira. Foi adotado o nível de significância de 5% para os testes. Assim, quando o valor-p foi menor que 0,05, rejeitou-se a hipótese nula de igualdade entre as medianas dos grupos e admitiu-se a existência de diferenças estatisticamente significativas. O mesmo procedimento foi adotado para comparar os resultados dos ensaios usando a água natural dos ambientes ($n=4$) com os obtidos para a solução de concentração 0,0005 M $CaCl_2$ ($n=4$). Os dados das soluções de 0,001 M ($n=2$) e 0,01 M $CaCl_2$ ($n=2$) não foram comparados estatisticamente devido ao pequeno tamanho amostral.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA

5.1.1 Análise da produção científica sobre a dinâmica de P entre a água e os sedimentos de fundo de rios e riachos

Os primeiros estudos limnológicos envolvendo sedimentos datam do século 19, com o objetivo de compreender a dinâmica de matéria e energia nos sedimentos lacustres de ambientes de clima temperado (ESTEVES, 2011; CARDOSO et al., 2019). Historicamente, a falta de métodos e equipamentos padronizados de coleta de sedimentos foi um importante fator limitante das pesquisas (CARDOSO et al., 2019). Em rios e riachos, os estudos são mais recentes, especialmente os que buscam compreender os processos internos de ciclagem de nutrientes (WEBSTER; NEWBOLD; LIN, 2016). Para os estudos sobre a dinâmica de P nos sedimentos, é comum o uso de métricas de sorção como a EPC_0 , que refletem a interação entre os sedimentos e a coluna de água.

O parâmetro EPC_0 foi originalmente desenvolvido para solos (WHITE; BECKETT, 1964), mas tem sido muito utilizado para avaliar as trocas de P em ambientes aquáticos. Em ambientes lóticos, o primeiro estudo que aplicou esse parâmetro para avaliar o potencial de troca de P entre a água e os sedimentos de fundo foi realizado por Taylor e Kunishi (1971), nos Estados Unidos. Os autores avaliaram aspectos metodológicos dos experimentos de adsorção, como a proporção entre os sedimentos e a solução de base do ensaio. Além disso, observaram em suas análises uma capacidade significativa de adsorção de P pelos sedimentos de fundo do riacho estudado, o que contribuiu para a redução das concentrações de P na coluna de água.

Considerando a relevância ambiental do tema, foi conduzida uma revisão sistemática para avaliar a produção científica de artigos sobre a dinâmica de P entre a água e os sedimentos de fundo de ambientes lóticos, utilizando como métrica o parâmetro EPC_0 . A revisão resultou em 63 artigos, publicados no período de 1971 a 2020, provenientes de 39 periódicos internacionais indexados nas bases *Scopus* e *Web of Science* (Tabela 1). Foi observada uma média de 32 citações por artigo (mediana = 18), aproximadamente, e uma tendência de publicações multiautorais, ou seja, com a colaboração entre autores.

Tabela 1 – Resumo da análise bibliométrica das bases *Scopus* e *Web of Science*, 1971 a 2020. Artigos com foco na compreensão do papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de fósforo (P) em rios e riachos pelo cálculo da concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC₀).

Período	1971-2020
Número de periódicos	39
Número de artigos	63
Média de citações por artigo	31,79
Média de citações por ano por artigo	2,03
Número de referências	1943
Palavras-chave dos autores	179
Palavras-chave geradas pelas bases	274
Número de autores	174
Autores de artigos com um único autor	5
Autores de artigos multiautorais	169
Artigos por autor	0,36
Autores por artigo	2,76
Coautores por artigo	3,60
Índice de colaboração entre autores	2,96

Fonte: Pacote *Bibliometrix* (versão 3.0.4, <https://www.bibliometrix.org/index.html>), fevereiro de 2021.

Os 10 artigos mais citados (Figura 17) responderam por cerca de 50% do total de citações. Eles foram publicados entre 1971 e 2013 e trazem contribuições importantes a respeito da função dos sedimentos nas trocas de P com a coluna de água e também sobre os métodos de coleta e análise. A produção científica de artigos com foco na compreensão do papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de P em rios e riachos ainda é pequena, contudo, observou-se um aumento nos últimos 20 anos (Figura 18). Somente no período de 1996 a 2020, foram publicados aproximadamente 90% dos estudos obtidos na busca.

É importante ressaltar que a revisão representa um recorte do tema a partir de um conjunto de palavras-chave, existindo a possibilidade de outros artigos relevantes terem sido ignorados na busca. Apesar disso, considera-se que os dados obtidos são uma boa representação do conhecimento disponível sobre o tema.

Figura 17 – Artigos mais citados indexados nas bases *Scopus* e *Web of Science*, focados na compreensão do papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de fósforo em rios e riachos pelo cálculo da concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC_0).

Fonte: Elaborado pela autora com base nos resultados do pacote *Bibliometrix* (versão 3.0.4, <https://www.bibliometrix.org/index.html>), fevereiro de 2021.

Figura 18 – Produção científica anual de artigos com foco na compreensão do papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de fósforo (P) em rios e riachos, pelo cálculo da concentração de equilíbrio de P no ponto de sorção zero (EPC_0).

Fonte: Elaborado pela autora com base nos resultados do pacote *Bibliometrix* (versão 3.0.4, <https://www.bibliometrix.org/index.html>), fevereiro de 2021.

Quanto aos aspectos relevantes para os objetivos desta pesquisa, observou-se que 78% dos 63 artigos utilizaram o parâmetro EPC_0 para discutir o papel dos sedimentos de fundo na dinâmica de P (Figura 19). Esse elevado percentual era esperado, já que esse parâmetro é um dos principais indicadores do potencial dos sedimentos de liberar ou reter P. A relação entre os resultados de EPC_0 e as condições físico-químicas do meio, expressas por parâmetros como pH, ORP e concentrações de metais, foi alvo de estudo de 46% dos artigos. Por outro lado, a influência da biota nas trocas de P entre a água e os sedimentos foi estudada por 24% dos artigos, diretamente pela análise da comunidade biológica ou de forma indireta pela aplicação de processos de esterilização nos sedimentos. As conclusões desses estudos serão discutidas nos próximos itens.

Figura 19 – Distribuição dos 63 artigos selecionados na revisão sistemática de acordo com os aspectos estudados relevantes para o presente trabalho.

EPC_0 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero; P – fósforo.

Fonte: Elaborado pela autora.

As extensões das áreas de estudo variaram de forma significativa entre os artigos, abrangendo desde pequenas bacias hidrográficas da ordem de 1 km² até grandes bacias com mais de 13.000 km². O uso e ocupação do solo nas bacias também variou significativamente (Apêndice A): 44% dos artigos identificaram a agricultura como uma fonte potencial de poluição de P e 27% observaram pelo menos uma fonte pontual na área de contribuição (em geral, ETEs).

A Figura 20 apresenta a distribuição geográfica dos artigos da revisão em função da localização das áreas de estudo. Observou-se que 81% dos artigos estudaram

ambientes localizados em quatro países: Estados Unidos (21), Reino Unido (13), China (9) e Nova Zelândia (8). Foram identificados apenas dois artigos que estudaram rios e riachos de clima tropical, localizados na Tanzânia (TAMATAMAH, 2004) e no nordeste da Austrália (PAILLES; MOODY, 1992). Taniwaki et al. (2017) também ressaltaram a carência de pesquisas em riachos tropicais, especialmente os de pequeno porte.

Figura 20 – Distribuição das áreas de estudo dos artigos da revisão sistemática.

Fonte: Elaborado pela autora com base nos resultados do pacote *Bibliometrix* (versão 3.0.4, <https://www.bibliometrix.org/index.html>), fevereiro de 2021.

Os ambientes aquáticos em regiões de clima tropical, em relação a seus equivalentes em clima temperado, recebem mais radiação solar, apresentam temperatura da água mais elevada, abrigam maior biodiversidade e estão sujeitos a maiores variações climáticas e hidrológicas (BOULTON et al., 2008; WOHL et al., 2012). Além dos fatores naturais, as pressões antrópicas relacionadas ao uso e ocupação do solo (e.g., agricultura, pecuária, urbanização) são geralmente mais intensas nas regiões tropicais, o que influencia na qualidade da água e na capacidade de retenção de nutrientes (CUNHA et al., 2018; RODRIGUES et al., 2018). Assim, a compreensão dos processos ecossistêmicos em rios e riachos localizados nessas regiões pode ser limitada pela carência de estudos.

5.1.2 Potencial de retenção ou liberação de fósforo dos sedimentos e impacto de fontes poluidoras

A comparação entre os resultados de EPC_0 dos sedimentos e as concentrações naturais de PSR da coluna de água fornece um indicativo da direção e da magnitude do fluxo difusivo de P na interface água-sedimento. Os sedimentos podem agir como fontes ($PSR < EPC_0$), sumidouros ($PSR > EPC_0$), ou estarem em condição de equilíbrio dinâmico com a coluna de água ($-20\% \leq EPC_{sat} \leq 20\%$; JARVIE et al., 2005).

Simpson et al. (2021) verificaram, a partir da análise de 942 resultados pareados de EPC_0 e PSR provenientes de 45 artigos, que menos de 20% estavam dentro dos limites da condição de equilíbrio. Isso também foi observado por Jarvie et al. (2005), que formularam duas hipóteses para a frequente disparidade entre EPC_0 e PSR, mesmo em escoamento de base: (i) o tempo de residência da água nos rios é insuficiente para que o equilíbrio seja atingido; e (ii) a EPC_0 reflete o histórico de exposição dos sedimentos ao P, enquanto que as concentrações de PSR na água podem variar em um curto espaço de tempo.

O potencial dos sedimentos de reter ou liberar P é fortemente influenciado pela magnitude do fluxo de P da bacia hidrográfica para a água. De fato, muitos autores obtiveram os maiores resultados de EPC_0 nos sedimentos expostos a elevadas concentrações ambientais de PSR, quando comparados às observações de EPC_0 em rios menos impactados por fontes de P (TAYLOR; KUNISHI, 1971; JARVIE et al., 2005; EKKA et al., 2006; WEIGELHOFER et al., 2018; MCDOWELL et al., 2019).

Jarvie et al. (2005) constataram que os sedimentos de rios menos impactados geralmente agiram como fonte de P para a água, enquanto que o lançamento de efluentes aumentou significativamente os resultados de EPC_0 . Os autores também observaram maior correlação entre os dados de PSR e EPC_0 nos rios receptores de efluentes. Roberts e Cooper (2018) coletaram amostras de água e sedimento em rios localizados no Reino Unido, em trechos que recebem efluentes de ETEs e trechos não afetados por essa fonte. Eles observaram concentrações médias nos rios receptores 100% e 70% mais elevadas de PSR na água e de EPC_0 nos sedimentos, respectivamente, em relação aos rios não afetados. Além disso, verificaram que os sedimentos, em geral, apresentaram o potencial de reter PSR.

Para um conjunto de 206 observações pareadas de EPC_0 e PSR, extraídas de 10 artigos da presente revisão sistemática, observou-se um coeficiente de correlação de Spearman de 0,78 ($p < 0,01$), indicando forte correlação positiva (Figura 21). Como

as variáveis PSR e EPC_0 são interdependentes, Simpson et al. (2021) destacam que esse resultado não é uma evidência direta de que os sedimentos controlam as concentrações de PSR na coluna de água. Isso porque a liberação de P retido nos sedimentos é um processo complexo que depende das condições físico-químicas e hidrodinâmicas do meio. Porém, essa correlação positiva reforça a hipótese de que a EPC_0 tende a aumentar em ambientes impactados, como consequência do acúmulo de P trocável nos sedimentos.

Figura 21 – Observações pareadas de concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) e fósforo solúvel reativo (PSR) ($n=206$) obtidas em 10 artigos da revisão sistemática, discriminando-se as principais fontes de poluição levantadas pelos autores.

Observações: os eixos estão em escala logarítmica ($\log_{10}$); a linha central corresponde à relação 1:1 e as linhas pontilhadas são a margem de $\pm 20\%$ considerada para o equilíbrio (JARVIE et al., 2005).

Fonte: Elaborado pela autora com base em Haggard et al. (2004); Ekka et al. (2006); Weigelhofer (2017); Jin et al. (2018); Roberts e Cooper (2018); Weigelhofer et al. (2018); Mcdowell et al. (2019); Zhang, Yin e Gao (2019); Liao et al. (2020); e Wilcock et al. (2020).

A partir dos dados da Figura 21, observou-se que os ambientes localizados em bacias com mais de 90% da área coberta por florestas (i.e., preservados; $n = 9$) apresentaram menores concentrações naturais de PSR, com valores entre $0,002 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,465 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e média de $0,153 \pm 0,208 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Cerca de 56% dos sedimentos desses ambientes apresentaram $EPC_{\text{sat}} > 20\%$, indicando o potencial de liberação de PSR para a coluna de água (EPC_0 média = $0,092 \pm 0,111 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Nos ambientes afetados por fontes difusas (e.g., escoamento urbano, pastagens, agricultura; $n = 116$), as concentrações de PSR variaram de $0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $1,720 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (PSR médio

= $0,305 \pm 0,389 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e a média dos resultados de EPC_0 foi de $0,202 \pm 0,270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com mediana de $0,107 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nesses ambientes, 22% dos resultados de EPC_{sat} indicaram que os sedimentos estavam em equilíbrio com a coluna de água; 47% demonstraram um potencial de retenção de PSR pelos sedimentos (i.e., porcentagens negativas de $\text{EPC}_{\text{sat}} < -20\%$); e 31% indicaram uma tendência de liberação de PSR dos sedimentos para a água (i.e., porcentagens positivas de $\text{EPC}_{\text{sat}} > 20\%$).

Os resultados de ambientes afetados por fontes pontuais (e.g., ETEs; $n = 81$) apresentaram maior dispersão e, em geral, maiores concentrações de PSR e EPC_0 quando comparados aos ambientes preservados ou afetados por fontes difusas (Figura 21). As concentrações de PSR variaram de $0,030 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $13,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (PSR médio = $1,181 \pm 2,111 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), enquanto que a EPC_0 variou de $0,040 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $11,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com média de $1,294 \pm 2,147 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Cerca de 49% dos sedimentos desses ambientes apresentaram $\text{EPC}_{\text{sat}} > 20\%$, indicando o potencial de liberação de P para a coluna de água; 26% apresentaram porcentagens de EPC_{sat} de até $\pm 20\%$ e, portanto, foram considerados em equilíbrio com a água; e 25% apresentaram $\text{EPC}_{\text{sat}} < -20\%$, indicando o potencial de agirem como sumidouros de PSR.

A análise dos dados extraídos dos 10 artigos evidencia a influência do uso e ocupação do solo nas concentrações de PSR e EPC_0 , conforme já observado por Weigelhofer et al. (2018). Assim como constatado por Simpson et al. (2021), a maior parte das observações pareadas PSR e EPC_0 (78%) esteve fora da faixa de equilíbrio. Portanto, os sedimentos quase sempre possuem o potencial de influenciar as concentrações de PSR da coluna de água. Comparando-se o impacto das diferentes fontes, a tendência de liberar P foi predominante nos ambientes preservados e também nos impactados por lançamentos pontuais. Já os sedimentos de ambientes afetados por fontes difusas tenderam a reter P.

No caso dos ambientes afetados por fontes pontuais, a exposição prolongada à elevadas concentrações de PSR na água pode ter saturado os sedimentos e reduzido a sua eficiência de retenção (MARTI et al., 2004). Quando os sítios de adsorção dos sedimentos estão saturados, reduções nas concentrações de PSR na água ou alterações das condições hidrodinâmicas aumentam a tendência de liberação do P trocável acumulado (SHARPLEY et al., 2013).

Um estudo realizado em um rio receptor de efluentes de duas ETEs, localizado na Nova Zelândia, comparou as concentrações de PSR e EPC_0 antes e depois da implementação de tratamento terciário para remoção de P (WILCOCK et al., 2020).

As reduções nas concentrações de PSR lançadas no rio foram significativas (>95%). Antes da implementação, os sedimentos estavam em equilíbrio ou agindo como sumidouros de P. Após a implementação, contudo, os sedimentos passaram a ser fontes potenciais em todos os pontos analisados a jusante das ETEs. Resultados semelhantes foram obtidos no Reino Unido após a redução de 70-90% nas concentrações de P lançadas por uma ETE (JARVIE et al., 2006). O efluente provocava um aumento de até $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas concentrações de PSR da água, em relação às concentrações naturais a montante do lançamento. Após a redução, estimou-se que os sedimentos passaram a liberar cerca de $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de PSR para a água, embora um impacto consideravelmente menor do que o anteriormente provocado pela ETE. Nesse estudo, seis meses foram necessários para o reestabelecimento do equilíbrio na interface água-sedimento.

Outro impacto potencial relacionado ao acúmulo de nutrientes nos sedimentos de rios se refere ao seu transporte para lagos e reservatórios, mais susceptíveis aos processos de eutrofização. Zhang, Yin e Gao (2019) observaram um teor médio de PT de $986,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos sedimentos de rios afluentes do lago Chaohu, na China, quase duas vezes o teor médio nos solos superficiais da bacia hidrográfica. Tamatamah (2004) observou que os resultados de EPC_0 obtidos para os sedimentos de dois rios que deságuam no lago Victoria, na Tanzânia, foram inferiores às concentrações de PSR da água, indicando um potencial de retenção. A partir de suas análises no ano 2000, o autor estimou uma liberação significativa do PSR acumulado caso esses sedimentos fossem transportados dos rios para o lago, o qual possuía na água concentrações médias de PSR de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Conhecer a influência potencial dos sedimentos na retenção ou liberação de P é fundamental para o sucesso da implementação de boas práticas de manejo nas bacias hidrográficas (JARVIE et al., 2013). As ações de mitigação e controle das fontes poluidoras são necessárias, mas não suficientes para reduzir as concentrações de PSR na água (GOYETTE; BENNETT; MARANGER, 2018). Assim, é importante que as medidas sejam integradas e considerem fatores como a quantidade de P trocável acumulada nos sedimentos, a cinética de adsorção, as características físico-químicas e hidrodinâmicas da água, a contribuição dos mecanismos biológicos de retenção, entre outros (WITHERS; JARVIE, 2008; SIMPSON et al., 2021).

5.1.3 Influência da biota no potencial de retenção ou liberação de P dos sedimentos

A importância da biota para a retenção de P em ecossistemas aquáticos tem sido amplamente discutida na literatura. Em rios com baixas concentrações de P na água, a biota pode influenciar significativamente a ciclagem interna do nutriente (MEYER, 1979; HOUSE; DENISON; ARMITAGE, 1995). Segundo Sharpley et al. (2013), a retenção biológica de P tende a diminuir da nascente para a foz do rio, em função do aumento do volume de água, da redução da penetração de luz e das maiores concentrações ambientais de P dissolvido. A composição dos sedimentos é outro fator que influencia na contribuição relativa dos processos abióticos e bióticos. Lottig e Stanley (2007) observaram que sedimentos de menor granulometria possuem maior capacidade de sorção (processo abiótico), mas formam um substrato menos estável para os organismos bentônicos, pois estão mais sujeitos aos processos de ressuspensão.

Além das características naturais dos ambientes, as atividades humanas na bacia hidrográfica também podem afetar as parcelas de retenção físico-química e biológica. Weigelhofer et al. (2018) determinaram a atividade da fosfatase alcalina como indicador da demanda de P da comunidade microbiana e obtiveram os maiores valores para os rios impactados pela agricultura. Em contrapartida, Mcdaniel, David e Royer (2009) observaram uma correlação negativa entre a atividade da fosfatase alcalina e as concentrações de PSR na água. Segundo Weigelhofer et al. (2018), a deposição de sedimentos finos erodidos na bacia pode restringir o contato dos sítios de adsorção dos sedimentos de fundo com a coluna de água. Isso afeta negativamente os mecanismos de retenção de P nos rios, limitando as interações na interface água-sedimento tanto por processos bióticos quanto abióticos.

Estudos recentes evidenciaram que a separação dos processos bióticos e abióticos representa um grande desafio (GRIFFITHS; JOHNSON, 2018; DICARLO; WEISNER; DROUILLARD, 2020; SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2020), pois esses processos ocorrem sob condições ambientais diferentes e podem ser influenciados pelo método de análise. Quando se utilizam ensaios de adsorção, geralmente são comparadas métricas de sorção obtidas para sedimentos naturais (com atividade biológica) com as obtidas para sedimentos tratados por uma técnica de esterilização (apenas processos abióticos).

Diferentes técnicas de esterilização são utilizadas na literatura para inibir a atividade biológica dos sedimentos (e.g. autoclavagem, azida, HgCl_2 , clorofórmio). Todas podem causar, em algum grau, alterações físico-químicas e afetar a capacidade de sorção dos sedimentos. Uma das técnicas que menos interfere nas características originais dos sedimentos é o tratamento por radiação γ (DICARLO; WEISNER; DROUILLARD, 2020; SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2020). Porém, é comum o uso de técnicas mais disruptivas como a autoclavagem (KLOTZ, 1988; B. E. HAGGARD; E. H. STANLEY; R. HYLER, 1999). A adição de substâncias químicas para a esterilização dos sedimentos pode provocar a lise celular e liberar P no meio, subestimando a sorção. Nesse caso, a comparação entre os experimentos com sedimento natural e esterilizado pode levar a conclusões que superestimam a atividade da biota dos sedimentos (LOTTIG; STANLEY, 2007).

As condições de realização dos experimentos também podem, independente de outros aspectos, suprimir a atividade biológica. Os ensaios de adsorção são realizados com uma amostra homogeneizada e peneirada de sedimentos e, em geral, na ausência de luz. Esses fatores modificam as condições originais dos sedimentos e a forma como interagem com a coluna de água (WEIGELHOFER et al., 2018). Além disso, a agitação constante promovida durante o ensaio maximiza a interação água-sedimento, favorecendo as trocas físico-químicas (JARVIE et al., 2005). Em condições reais, os sedimentos e a coluna de água interagem de forma mais restrita, o que pode aumentar a importância dos processos bióticos na ciclagem de P.

Na revisão sistemática, a influência da biota nas trocas de P entre a coluna de água e os sedimentos foi estudada por 15 artigos, por meio de diferentes metodologias (e.g., EPC_0 , índice de sorção de P, atividades enzimáticas). Seis desses artigos compararam os resultados dos sedimentos sem influência da biota (i.e., esterilizados) com os obtidos para os sedimentos naturais (Quadro 6).

Quadro 6 – Comparação dos estudos que avaliaram métricas de sorção de fósforo (P) para sedimentos naturais (com atividade biológica) e sedimentos esterilizados.

Estudo	Metodologia	Efeito*	Considerações
Dicarlo, Weisener e Drouillard (2020)	EPC ₀ ¹ dos sedimentos naturais e esterilizados por radiação γ .	↑ ↓ →	Influência da biota variável de acordo com o local de coleta e temperatura.
Simpson, McDowell e Condrón (2020)	EPC ₀ dos sedimentos naturais e esterilizados por radiação γ .	↑	Atribuído à lise celular.
McDaniel, David e Royer (2009)	PSI ² com correção de lise celular ³ dos sedimentos naturais e esterilizados por autoclavagem.	↓	Influência significativa da biota.
Lottig e Stanley (2007)	EPC ₀ , PSI e SPU ⁴ dos sedimentos naturais e esterilizados com cloreto de mercúrio (HgCl ₂).	EPC ₀ : ↑ PSI: ↑ → SPU: ↓ →	A influência da biota depende do tamanho das partículas. A contribuição de processos bióticos tende a ser maior para partículas maiores.
Haggard, Stanley e Hyler (1999)	PSI dos sedimentos naturais e esterilizados por autoclavagem.	↓	Redução significativa atribuída à assimilação biológica.
Klotz (1988)	EPC ₀ dos sedimentos naturais e esterilizados por autoclavagem.	↑	Atribuído às mudanças causadas pela autoclavagem. Predominância de processos abióticos.

* ↑ denota aumento significativo após o tratamento; ↓ denota redução significativa; e → denota que não houve diferenças significativas. A presença de mais de uma seta indica diferentes resultados obtidos no mesmo trabalho.

¹ EPC₀ – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero.

² PSI – *Phosphorus sorption index*: o índice de sorção de P é uma estimativa da capacidade máxima de sorção usando uma isoterma de ponto único, geralmente com adição de alta concentração de P.

³ Essa correção consistiu na subtração de valores obtidos após a autoclavagem dos sedimentos sem adição de P.

⁴ SPU – *Sediment phosphorus uptake*: Sorção após 24h de agitação em solução com 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P.

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da revisão, verificou-se que a influência da biota foi variável entre os estudos (Quadro 6). De forma geral, percebe-se que a contribuição dos mecanismos biológicos na retenção de P dependeu das características do local de coleta, principalmente da temperatura da água e da composição dos sedimentos. A lise celular e outras alterações nas condições originais dos sedimentos, em decorrência do processo de esterilização, foram ressaltadas pelos autores como os principais fatores que interferiram nas estimativas da atividade biológica na retenção de P. Como as diferentes técnicas de esterilização podem influenciar os resultados, a comparação entre os estudos é prejudicada pela falta de uma metodologia padronizada (SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2020; SIMPSON et al., 2021).

5.1.4 Fatores ambientais que influenciam as trocas potenciais entre os sedimentos e a coluna de água

A disparidade entre PSR e EPC_0 pode ser influenciada por diversos fatores físico-químicos, hidrodinâmicos e biológicos. Neste item, as principais variáveis ambientais que afetaram os parâmetros EPC_0 e EPC_{sat} foram analisadas, a partir da revisão sistemática (Quadro 7).

A correlação positiva entre o P trocável e a EPC_0 (Quadro 7) corrobora a hipótese de que o acúmulo de P nos sedimentos aumenta a tendência de liberação de PSR para a coluna de água. Isso também poderia justificar a correlação positiva geralmente observada entre os resultados de EPC_0 e as concentrações de PSR na água, especialmente após a exposição prolongada. Além da elevada disponibilidade de PSR, rios que recebem cargas poluidoras de origem orgânica podem apresentar baixas concentrações de OD, como consequência do aumento da atividade dos microrganismos para oxidação da MO. A demanda de OD pelos microrganismos depende também da temperatura, e pode ser suficiente para suprimir a camada oxidada da superfície dos sedimentos. Em condições anóxicas, House e Denison (2002) observaram a liberação de P para a coluna de água.

Outra observação interessante é o papel potencial dos microrganismos na regulação da dessorção de P dos sedimentos, evidenciado pela relação entre a EPC_0 e o P da biomassa microbiana (Quadro 7). Isso também se relaciona com a granulometria dos sedimentos, já que as partículas maiores fornecem um substrato mais estável para a formação de biofilmes (GAINSWIN et al., 2006a; LOTTIG; STANLEY, 2007). Em rios preservados, com baixas concentrações ambientais de PSR na água, os sedimentos podem representar um importante reservatório de P para a comunidade biológica.

Quadro 7 – Principais variáveis reportadas na literatura que podem influenciar no potencial dos sedimentos de reter ou liberar fósforo (P).

(continua)

Parâmetro	Relação com o parâmetro EPC_0 ou EPC_{sat}	Explicação
Granulometria dos sedimentos	Não significativa (JALALI; PEIKAM, 2013). $\uparrow$ % argila $\downarrow$ EPC_0 (HONGTHANAT et al., 2016). $\uparrow$ % silte+argila $\downarrow$ EPC_0 (MCDANIEL; DAVID; ROYER, 2009). $\uparrow$ % silte $\downarrow$ EPC_0 (HONGTHANAT et al., 2016). $\uparrow$ % silte $\uparrow$ EPC_0 (HAGGARD; STANLEY; HYLER, 1999). $\uparrow$ % areia $\uparrow$ EPC_0 (HONGTHANAT et al., 2016). Tendência geral: $\uparrow$ Granulometria $\uparrow$ EPC_0 .	Partículas maiores possuem menor capacidade de reter P, aumentando a EPC_0 . Em contrapartida, as partículas finas possuem grande potencial de adsorção, pois são ricas em hidróxidos de Fe e Al, o que reduz a EPC_0 . As partículas de silte demonstram comportamento diferente dependendo do local. Em geral, o parâmetro EPC_0 se correlaciona positivamente com o tamanho das partículas, pois o P ligado a sedimentos de maior granulometria pode ser mais facilmente liberado (GAINSWIN et al., 2006a; BAO; LI; SU, 2020).
Oxigênio dissolvido (OD)	$\downarrow$ OD $\uparrow$ EPC_0 (HOUSE; DENISON, 2002).	Na presença de oxigênio, os íons Fe e Mn se apresentam nas formas insolúveis (Fe^{3+} , Mn^{3+}). Em baixas concentrações de OD, são reduzidos para as formas solúveis em água, não contribuindo para a retenção de P. Como consequência, ocorre um aumento nos valores de EPC_0 .
Potencial de oxirredução (ORP)	$\downarrow$ ORP $\uparrow$ EPC_0 (HOUSE; DENISON, 2000; LI et al., 2016).	Condições de redução diminuem a energia de ligação dos sítios de adsorção (PATRICK; KHALID, 1974). Também pode ocorrer a formação de Fe^{2+} , acarretando a perda de sítios de adsorção de P e, consequentemente, o aumento da EPC_0 .
Potencial hidrogeniônico (pH)	Não significativa (JALALI; PEIKAM, 2013). $\uparrow$ pH $\uparrow$ EPC_0 (SIMMONS, 2010; HONGTHANAT et al., 2016).	A elevação do pH do meio aumenta a tendência de liberação de cargas negativas para a troca de cátions, aumentando a tendência de dessorção de P (SPOSITO, 2008). Valores menores de pH favorecem o aumento da força de adsorção de P na superfície de óxidos metálicos presentes nos sedimentos e, portanto, há a redução da EPC_0 (ZHOU; TANG; WANG, 2005).
Fósforo solúvel reativo (PSR)	$\uparrow$ PSR $\uparrow$ EPC_0 (JARVIE et al., 2005; EKKA et al., 2006; GAINSWIN et al., 2006b; MCDANIEL; DAVID; ROYER, 2009; SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2020). $\uparrow$ PSR $\downarrow$ EPC_{sat} (BAO; LI; SU, 2020).	As variáveis são interdependentes, a exposição prolongada dos sedimentos a concentrações elevadas de PSR satura os sítios de adsorção e tende a aumentar os resultados de EPC_0 (ver item 5.1.2).
Temperatura da água	$\uparrow$ Temperatura $\uparrow$ EPC_{sat} (BAO; LI; SU, 2020). Relação variável dependendo da comunidade biológica do local de análise (DICARLO; WEISNER; DROUILLARD, 2020).	Em geral, maiores temperaturas favorecem a atividade biológica. Porém, o efeito nos resultados de EPC_0 depende também de outros fatores (e.g. disponibilidade de PSR, MO, OD).

Quadro 7 – Principais variáveis reportadas na literatura que podem influenciar no potencial dos sedimentos de reter ou liberar fósforo (P).
(conclusão)

Parâmetro	Relação com o EPC_0 ou EPC_{sat} *	Explicação
P da biomassa microbiana dos sedimentos	↑ P da biomassa microbiana ↑ EPC_0 (SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2020).	Em alguns ambientes, o P dos sedimentos pode ser liberado para suprir as necessidades de microrganismos, particularmente de bactérias heterotróficas. Quanto maior o potencial de liberação, maior a EPC_0 .
Matéria orgânica do sedimento (MO)	Não significativa (MCDANIEL; DAVID; ROYER, 2009; JALALI; PEIKAM, 2013). ↑ MO ↓ EPC_0 (KLOTZ, 1988). ↑ MO ↑ EPC_{sat} (BAO; LI; SU, 2020).	A mineralização da MO produz compostos reduzidos, aumentando a tendência de liberação de P (BOSTRÖM et al., 1988). Com isso, espera-se um aumento nos resultados de EPC_0 . Porém, isso pode variar de acordo com a atividade dos microrganismos presente nos sedimentos, responsáveis pela mineralização, e também de outros fatores como a temperatura.
P trocável	Não significativa (KLOTZ, 1988; TYE et al., 2016). ↑ P trocável ↑ EPC_0 (ZHANG; YIN; GAO, 2019). ↑ P trocável ↑ EPC_{sat} (BAO; LI; SU, 2020).	Em geral, o aumento da quantidade de P disponível nos sedimentos aumenta os resultados de EPC_0 , pois favorece a dessorção para a coluna de água.
Coefficiente de sorção de P (e.g. K_d)	↑ K_d ↓ EPC_0 (HAGGARD; SMITH; BRYE, 2007; STUTTER; LUMSDON, 2008).	Esse coeficiente, obtido da isoterma de adsorção, indica a capacidade de sorção de P pelos sedimentos. A alta capacidade de sorção faz com que o parâmetro EPC_0 diminua em relação ao PSR da água. Porém, a exposição prolongada ao PSR reduz a capacidade de retenção dos sedimentos porque ocorre a saturação dos sítios de adsorção (SIMPSON et al., 2021).
Metais	Não significativa com o Fe (ZHANG; YIN; GAO, 2019). Não significativa com o Ca, Al e Mg (HONGTHANAT et al., 2016). ↑ Mn ↑ EPC_0 (HONGTHANAT et al., 2016). ↑ P ligado ao Al ↑ EPC_0 (ZHANG; YIN; GAO, 2019). ↑ P ligado ao Ca ↑ EPC_0 (ZHANG; YIN; GAO, 2019).	A relação entre a concentração de metais e a EPC_0 é significativamente influenciada por outros fatores, a exemplo do pH e ORP. A retenção de P por adsorção/precipitação com os metais depende do equilíbrio químico do meio. Além disso, os diferentes métodos de extração de P ligado aos metais dificultam a comparação dos resultados.

* ↑ denota aumento significativo da variável; ↓ denota redução significativa da variável.

EPC_0 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero; EPC_{sat} indica a variação relativa do PSR em relação a EPC_0 (valores negativos: tendência de retenção de P; valores positivos: tendência de liberação de P).

Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.5 Influência dos métodos de ensaio na concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC₀)

A metodologia adotada para a realização do experimento para obter a isoterma de adsorção de P e o parâmetro EPC₀ é bastante variável na literatura. Para a realização dos ensaios, os principais pontos que precisam ser definidos são (BALDWIN; MITCHELL; REES, 2000; RAHUTOMO, 2016):

- a profundidade de coleta das amostras de sedimento;
- os procedimentos de coleta e transporte das amostras;
- a preservação da amostra de sedimento (i.e., secagem prévia ao ar, liofilização);
- a fração de sedimento que será utilizada no ensaio;
- o tipo de solução de base (e.g., água natural do ambiente, soluções artificiais);
- a proporção entre a massa de sedimento e o volume de solução de base;
- o gradiente de concentrações de PSR adicionadas;
- as condições do ambiente onde será realizado o ensaio (e.g., temperatura, luminosidade);
- as condições do ensaio (e.g., velocidade, tempo de agitação, presença de substâncias químicas como coagulantes ou inibidores da atividade biológica).

O Quadro 8 apresenta os critérios adotados pelos autores dos 10 artigos mais recentes da revisão. Observa-se que alguns autores avaliaram os sedimentos de fundo coletados em diferentes profundidades, mas a maioria utiliza amostras superficiais (<5 cm de profundidade). Essa camada superficial interage mais constantemente com a coluna de água e também fornece informações sobre os materiais recentemente depositados (MUDROCH; MACKNIGHT, 1994). A fração de sedimentos inferior a 2 mm é muito utilizada nos ensaios, pois é a que mais participa das trocas de P em condições naturais (JARVIE et al., 2005; LUCCI; MCDOWELL; CONDRON, 2010).

Os processos de secagem das amostras foram realizados em 40% dos artigos apresentados no Quadro 8. Alguns estudos analisaram as diferentes técnicas e observaram que a secagem dos sedimentos aumenta significativamente a EPC₀ e a

quantidade de P trocável disponível (KLOTZ, 1988; KERR et al., 2010; SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2019). Esse resultado pode ser relevante se os sedimentos do ambiente analisado permanecerem secos ou parcialmente secos em algum período do ano, pois isso aumenta a tendência de agirem como fonte de P para a água quando o fluxo for reestabelecido (KERR et al., 2010). Na maior parte dos casos, porém, recomenda-se utilizar os sedimentos naturais sempre que possível (KLOTZ, 1988; SIMPSON; MCDOWELL; CONDRON, 2019). Simpson; Mcdowell; Condrón (2019) recomendam evitar a secagem ao ar, mas consideram aceitável a preservação da amostra com a técnica de liofilização, desde que os erros sejam devidamente considerados na pesquisa.

O efeito da temperatura e da luminosidade durante o experimento sobre os resultados de EPC_0 são particularmente importantes para os processos biológicos. A intensidade de luz pode influenciar nas taxas de assimilação de P pela biota dos sedimentos (HOUSE; DENISON; ARMITAGE, 1995). Em geral, os ensaios de adsorção são realizados no escuro, buscando minimizar a atividade biológica. Alguns autores optam ainda por adicionar substâncias químicas, como o clorofórmio (KERR et al., 2010) e o tolueno ((MC CALLISTER; LOGAN, 1978; TAMATAMAH, 2004), para inibir o crescimento de microrganismos.

Meyer (1979) e Klotz (1988) analisaram o efeito da temperatura nos resultados de EPC_0 dos sedimentos de rios localizados nos EUA e observaram variações pouco significativas. Eles atribuíram essa pequena influência à predominância de fatores abióticos na dinâmica de P dos ambientes. Por outro lado, Dicarlo, Weisener e Drouillard (2020) obtiveram resultados de EPC_0 diferentes conforme a temperatura utilizada no ensaio, como consequência da assimilação de P pela comunidade microbiológica dos sedimentos. Assim, o efeito da temperatura tende a assumir maior relevância em ambientes com influência significativa da biota, conforme já destacado no item 5.1.3. Para minimizar esse efeito durante o ensaio e garantir a validade dos resultados, recomenda-se a manutenção de uma temperatura constante próxima à média observada na água do rio.

Quadro 8 – Levantamento de critérios do ensaio de adsorção utilizados por diversos autores para as variáveis: profundidade de coleta; processamento da amostra; fração; massa de sedimento; volume da solução de base; velocidade (v_a) e tempo (t_a) de agitação; e velocidade (v_c) e tempo (t_c) de centrifugação.

Artigos	Profundidade de coleta (cm)	Amostra sedimento	Fração (mm)	Massa seca sedimento (g)	Volume solução (mL)	Temperatura (°C)	Agitação		Centrifugação	
							t_a h	v_a rpm	t_c min	v_c
Bao, Li e Su (2020)	0–10	Liofilizada	< 0,149	2,5	25	–	24	150	–	–
Dicarlo, Weisener e Drouillard (2020)	0–5	Úmido	–	5,0–6,0*	–	5, 15, 25 e 35	24	150	30	3.000 rpm
Liao et al. (2020)	0–20 20–40 40–60	Seco ao ar	< 2,000	10,0	50	25	24	150	–	–
Mcdowell, Depree e Stenger (2020)	0–2 20–40 40–80	Úmido	< 4,000	1,0	20	–	16	–	–	–
Simpson, Mcdowell e Condron (2020)	1–5	Úmido	< 2,000	0,5	10	–	16	–	–	—
Wilcock et al. (2020)	0–4	Úmido	< 2,000	1,0	30	–	12	–	–	–
Mcdowell et al. (2019)	0–2	Úmido	< 2,000	1,0	20	–	16	–	–	–
Simpson, Mcdowell e Condron (2019)	1–3	Úmido	< 2,000	1,0	20	20	24	-	20	2.400 g
Zhang, Yin e Gao (2019)	0–5	Seco	< 0,149	0,5	25	21	24	–	–	–
Jin et al. (2018)	0–5	Seco ao ar	< 0,063	0,03	30	25	48	150	–	–

*Não especificado se a massa é seca ou úmida;

Observação: o meio-traço (–) significa que a informação não foi fornecida no texto do artigo.

Fonte: Elaborado pela autora.

No que diz respeito ao tipo de solução de base, 26 artigos da revisão utilizaram soluções preparadas com concentrações de CaCl_2 variando de 0,0005 a 0,01 M (Figura 22). Muitos não especificaram os motivos da escolha de uma determinada concentração de solução e não relataram a realização de testes anteriores. A água natural dos ambientes foi utilizada em 17% dos artigos, após filtração em membrana de 0,45 μm .

Figura 22 – Soluções de base utilizadas nos ensaios de adsorção pelos artigos da revisão, excluindo os que estudam os aspectos metodológicos (n = 53).

Fonte: Elaborado pela autora.

Klotz (1988) e Lucci; Mcdowell; Condrón (2010) compararam os resultados de EPC_0 obtidos nos ensaios com diferentes soluções de base e observaram que o aumento da força iônica da solução de base (pela adição de sais como o CaCl_2) reduziu significativamente as concentrações de equilíbrio (Quadro 9). Algumas metodologias de análises de solo, comumente utilizadas na literatura para ensaios com sedimentos, propõem o uso de uma solução de base padronizada de 0,01 M CaCl_2 (OECD, 2000; GRAETZ; NAIR, 2009). Contudo, isso poderia resultar em valores de EPC_0 muito menores que os naturais, superestimando a capacidade de retenção de P em alguns ambientes.

Quadro 9 – Comparação qualitativa dos estudos que avaliaram a concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC₀) para diferentes soluções de base.

Estudo	Soluções de base	Efeito*	Considerações
Lucci; Mcdowell; Condron (2010)	Controle: água natural		A solução de base deve possuir força iônica semelhante à água natural e concentrações próximas de cálcio (Ca). O uso de água deionizada pode ser adequado para baixas concentrações naturais de fósforo (P).
	0,01 M KCl	↑↓	
	0,01 M CaCl ₂	↓	
	0,0005 M CaCl ₂	→	
	Água deionizada	↑	
	Água da torneira	→	
Klotz (1988)	Controle: água deionizada		Concentrações maiores de NaCl ₂ e CaCl ₂ reduziram significativamente os resultados de EPC ₀ . Para uma mesma força iônica, a redução foi menor nas soluções de NaCl, em relação às soluções de CaCl ₂ . Assim, a solução de base deve possuir força iônica semelhante à água natural.
	0,00025 M CaCl ₂	↓	
	0,000375 M CaCl ₂	↓	
	0,0005 M CaCl ₂	↓	
	0,00075 M CaCl ₂	↓	
	0,01 M CaCl ₂	↓	
	0,000565 M NaCl	↓	
	0,0013 M NaCl	↓	
	0,0151 M NaCl	↓	

* Efeito em relação ao grupo controle.

↑ denota aumento significativo; ↓ denota redução significativa; e → denota que não houve diferenças significativas. A presença de mais de uma seta indica diferentes resultados obtidos para a mesma série de dados.

Fonte: Elaborado pela autora.

A água natural do rio é uma solução de base que, em teoria, melhor representa as condições reais de equilíbrio na interface água-sedimento. Porém, a variabilidade espaço-temporal dos parâmetros físico-químicos da água pode dificultar a comparação entre os resultados (STUTTER; LUMSDON, 2008; LUCCI; MCDOWELL; CONDRON, 2010). Simpson et al. (2021) não recomendam a utilização da água natural por três razões: (i) impossibilidade de replicar e também de preservar todos os parâmetros físico-químicos e biológicos naturais; (ii) as elevadas concentrações de PSR em rios poluídos podem suprimir os pontos de dessorção da isoterma; e (iii) outras formas de P não biodisponíveis podem estar presentes na água e influenciar nos resultados, caso sejam detectadas pelo método de análise de PSR.

Com o objetivo de melhorar a acurácia dos resultados de EPC₀ com soluções preparadas, Lucci, Mcdowell e Condron (2010) sugeriram padronizar a prática de medir as concentrações de Ca da água antes da realização dos ensaios de adsorção.

Os autores também sugerem, inicialmente, o uso de uma solução de 0,0005 M CaCl_2 para concentrações ambientais entre 5–55 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca e de água deionizada para concentrações abaixo de 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca. Em seu material suplementar, Simpson et al. (2021) indicam ajustar primeiro a concentração de CaCl_2 para obter concentrações de Ca em solução próximas às da água e, se necessário, ajustar a força iônica da solução adicionando NaCl. Outro fator importante a ser considerado na preparação da solução de base é o pH, que altera as espécies químicas de Fe e Al do meio (KLOTZ, 1988). Porém, não há informação suficiente na literatura para definir a melhor maneira de ajustar o pH, pois a adição de substâncias para este fim pode afetar a sorção de P.

Em suma, a metodologia para a determinação do parâmetro EPC_0 precisa ser aperfeiçoada para que as medidas sejam mais representativas da condição natural dos rios. Metodologias desenvolvidas para solos não necessariamente consideram as particularidades dos sedimentos dos ambientes aquáticos, resultando em concentrações de equilíbrio que superestimam a capacidade de sorção. Não é possível definir uma metodologia que considere todas essas particularidades, porém, é necessário padronizar o processo de decisão para viabilizar a comparação espaço-temporal dos resultados. Além disso, é importante incluir na análise outros fatores que são determinantes para a tendência de retenção ou liberação de P, como a quantidade P trocável, o coeficiente de sorção dos sedimentos e, quando pertinente, o P da biomassa microbiana.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 Características da água e dos sedimentos

As coletas de água e sedimentos foram realizadas em meses do período chuvoso, sempre em escoamento de base. A vazão média dos ambientes analisados variou de 0,02 a 0,49 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ e a velocidade média de 0,05 a 0,68 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tabela 2). Os trechos do rio Pinheiros apresentaram os maiores valores de vazão e velocidade, enquanto que os menores valores foram obtidos nos riachos preservados.

Tabela 2 – Resultados de largura (m), profundidade (m), vazão ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e velocidade média ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) para caracterização dos rios e riachos analisados em fevereiro e dezembro de 2020.

Mês	Local	Largura média m	Profundidade média m	Vazão média $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Velocidade média $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Fev. 2020	FOR	$0,10 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,08$	0,03	0,05
	PIN _M	$5,70 \pm 2,50$	$0,42 \pm 0,15$	0,49	0,68
	PIN _J	$8,94 \pm 0,87$	$0,26 \pm 0,06$	0,41	0,55
Dez. 2020	ESP	$0,70 \pm 0,16$	$0,35 \pm 0,08$	0,02	0,06
	SML	$3,47 \pm 0,62$	$0,23 \pm 0,09$	0,17	0,33
	PIN _M	$7,42 \pm 1,58$	$0,06 \pm 0,04$	0,24	0,56
	PIN _J	$7,65 \pm 1,41$	$0,22 \pm 0,08$	0,23	0,38

FOR – Fortaleza; ESP – Espraiado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Fonte: Elaborado pela autora.

Quanto à qualidade da água dos rios e riachos, observou-se que os valores de temperatura, pH e OD foram similares e se mantiveram relativamente estáveis entre os diferentes trechos (Tabela 3). Os menores valores de OD e os maiores valores de temperatura, PSR e CE foram obtidos no trecho a jusante da ETE Pinheirinho. Por outro lado, destacaram-se os baixos valores de PSR e CE dos riachos preservados (Fortaleza e Espraiado), que indicam a ausência de fontes poluidoras. Os parâmetros CE e PSR, mais sensíveis à poluição, apresentaram variabilidades expressivas entre os diferentes ambientes.

Tabela 3 – Resultados dos parâmetros de qualidade da água dos rios e riachos analisados em fevereiro e dezembro de 2020.

Mês	Local	Temperatura °C	Turbidez NTU	pH	ORP mV	CE $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	OD $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	PSR $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Fev. 2020	FOR	22,33	4,14	4,04	257,41	13,50	7,75	<LD ¹
	PIN _M	23,52	28,32	7,18	88,00	203,20	9,67	26,50
	PIN _J	25,01	51,87	6,97	63,22	441,40	4,73	500,00
Dez. 2020	ESP	20,23	94,21	4,77	324,50	15,10	4,44	17,37
	SML	23,09	32,61	5,75	292,50	43,00	5,84	30,92
	PIN _M	26,74	38,94	8,20	123,00	171,40	6,45	111,20
	PIN _J	26,66	27,40	7,39	169,00	443,50	3,56	478,50
Média		23,94	39,64	6,33	188,23	190,16	6,06	166,70
Desvio padrão		2,37	28,03	1,51	103,70	187,68	2,11	223,15
Mediana		23,52	32,61	6,97	169,00	171,40	5,84	30,92

¹ Abaixo do limite de detecção (LD) de $2,40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

FOR – Fortaleza; ESP – Espraiado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Observações: os valores correspondem à média dos dados das estações de coleta de cada trecho.

Fonte: Elaborado pela autora.

No mês de dezembro/2020, as análises dos metais Al e Mn nas amostras de água resultaram em concentrações abaixo do limite de detecção na maior parte dos trechos (Tabela 4). As concentrações de Ca variaram de 3,600 mg·L⁻¹ na água do riacho Espraiado a 47,000 mg·L⁻¹ na água a montante da ETE no rio Pinheiros. Nas amostras de sedimentos, foram observados teores de Ca semelhantes entre os trechos (média de 1,743 ± 0,085 g·kg⁻¹), enquanto que os teores dos metais Fe e Mn variaram significativamente. Os maiores resultados de todos os metais analisados nos sedimentos foram obtidos no riacho Santa Maria do Leme. O riacho Espraiado apresentou o segundo maior teor de Al nos sedimentos e os menores teores de Ca, Fe e Mn.

Tabela 4 – Resultados das análises dos metais alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe) e manganês (Mn) nas amostras de água e de sedimentos coletados no mês de dezembro/2020.

Metais	Água				Sedimentos			
	Al	Ca	Fe	Mn	Al	Ca	Fe	Mn
Unidade	mg·L ⁻¹				g·kg ⁻¹			
Limite de detecção (LD)	0,01	0,001	0,005	0,003	0,01	0,001	0,005	0,003
ESP	0,41	3,600	0,264	< LD	2,54	1,630	0,570	2,250
SML	< LD	6,950	0,284	< LD	3,42	1,870	6,630	24,400
PIN _M	< LD	47,000	0,299	< LD	1,71	1,730	2,790	23,340
PIN _J	< LD	46,000	0,128	0,111	2,10	1,740	3,450	16,900
Média	0,11	25,888	0,244	0,030	2,44	1,743	3,360	16,723
Desvio padrão	0,20	20,650	0,068	0,054	0,64	0,085	2,169	8,835
Mediana	0,01	26,475	0,274	0,003	2,32	1,735	3,120	20,120

FOR – Fortaleza; ESP – Espraiado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Observações: os valores de média, mediana e desvio padrão foram calculados considerando o valor do LD quando os resultados foram abaixo do limite de detecção.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os sedimentos de fundo também foram caracterizados pelos parâmetros ΔpH, umidade, MO e EPC₀ (Tabela 5). O pH dos sedimentos analisados em água (pH_{H₂O}) esteve próximo da neutralidade, com média de 6,45 ± 0,64. Os sedimentos dos riachos preservados apresentaram valores de pH em água típicos de ambientes mais ácidos e os maiores teores de umidade e MO. Pela análise tátil-visual, foi possível observar uma quantidade maior de partículas finas nos sedimentos dos trechos FOR e ESP, enquanto que a proporção de areia foi maior nos demais trechos, em especial no

trecho PIN_M (Figura 23). Quanto ao ΔpH , apenas o trecho PIN_J em fevereiro/2020 apresentou predominância de cargas positivas, indicando a tendência de reter ânions.

Tabela 5 – Resultados dos parâmetros dos sedimentos de fundo dos rios e riachos analisados em fevereiro e dezembro de 2020.

Mês	Local	pH _{KCl} -	pH _{H₂O} -	ΔpH^* -	Umidade % massa seca	MO g·kg ⁻¹
Fev. 2020	FOR	4,39	6,06	-1,67	37,48	20,91
	PIN _M	6,21	6,48	-0,27	22,43	4,96
	PIN _J	6,82	6,48	0,34	23,54	7,34
Dez. 2020	ESP	4,01	5,38	-1,37	29,98	18,62
	SML	5,90	6,37	-0,47	17,48	6,24
	PIN _M	6,51	7,39	-0,88	24,34	7,03
	PIN _J	6,43	7,00	-0,57	24,93	7,26
Média		5,75	6,45	-	25,74	10,34
Desvio padrão		1,10	0,64	-	6,36	6,53
Mediana		6,21	6,48	-	24,34	7,26

* Valores negativos: tendência a reter cátions; valores positivos: tendência a reter ânions.

MO – Matéria orgânica; EPC₀ – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero; FOR – Fortaleza; ESP – Espreado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23 – Amostras preparadas para o ensaio de adsorção com os sedimentos de fundo do (A) riacho Fortaleza, (B) riacho Espreado, (C) riacho Santa Maria do Leme e rio Pinheiros (D) montante e (E) jusante da Estação de Tratamento de Esgoto.

Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2 Potencial de retenção ou liberação de fósforo

Os resultados de EPC₀ dos sedimentos naturais, calculados a partir dos ensaios de adsorção com a água natural dos ambientes, variaram de 5,25 a 78,00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, com média de $41,39 \pm 25,74 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e mediana de $45,70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 6 e Tabela 7). As

menores concentrações de equilíbrio foram obtidas no trecho a jusante da ETE Pinheirinho, em fevereiro/2020, e a montante no mês de dezembro/2020.

Tabela 6 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0), tendência de sorção ou dessorção (EPC_{sat}) e parâmetros do ajuste não-linear da isoterma de Freundlich (K_F , n , n_i e R^2).

Mês	Local	Isoterma de Freundlich			EPC_0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	EPC_{sat}^* %	R^2
		K_F	n	n_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
Fev. 2020	FOR	1,96	3,69	5,87	57,25	95,81	1,00
	PIN _M	49,22	36,25	55,51	78,00	66,03	1,00
	PIN _J	4,03	5,33	0,00	nd	nd	0,97
Dez. 2020	ESP	25,03	5,14	51,67	41,61	58,26	0,98
	SML	205,13	65,25	217,90	51,50	39,96	0,99
	PIN _M	0,35	1,95	0,00	nd	nd	0,99
	PIN _J	0,95	2,33	0,00	nd	nd	0,99

* Valores negativos: potencial de retenção de P; valores positivos: potencial de liberação de P; valores entre $\pm 20\%$ são considerados de equilíbrio.

FOR – Fortaleza; ESP – Espirado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

nd = não determinado para esse modelo.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 7 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0), tendência de sorção ou dessorção (EPC_{sat}) e parâmetros do ajuste linear após a transformação logarítmica das concentrações de PSR da solução em equilíbrio (a , b e R^2).

Mês	Trecho	Isoterma linear		EPC_0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	EPC_{sat}^* %	R^2
		a	b $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
Fev. 2020	PIN _J	2,85	4,72	5,25	-9.423,81	1,00
Dez. 2020	PIN _M	1,79	4,21	10,45	-964,11	0,98
	PIN _J	6,10	23,32	45,70	-947,05	0,97

* Valores negativos: potencial de retenção de P; valores positivos: potencial de liberação de P; valores entre $\pm 20\%$ são considerados de equilíbrio.

PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Fonte: Elaborado pela autora.

Entre os ambientes analisados, o riacho Santa Maria do Leme apresentou o maior teor de P inicialmente retido nos sedimentos ($217,90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Tabela 6) e também os maiores valores de K_F e n . Os maiores teores dos metais Al, Ca, Fe e Mn, que contribuem para a retenção de P por adsorção ou precipitação, também foram obtidos no trecho SML (Tabela 4). O comportamento das isotermas de adsorção ajustadas

pelo modelo de Freundlich pode ser observado na Figura 24. Observa-se que os sedimentos do riacho Espraiado apresentaram os maiores teores de P adsorvido para baixas concentrações em solução, indicando um processo de adsorção muito favorável. Nos trechos FOR e PIN_M (fevereiro/2020), baixos teores de P foram adsorvidos nos sedimentos para maiores variações na concentração de equilíbrio. Vale ressaltar que as isotermas de Freundlich obtidas para os trechos PIN_M e PIN_J podem não representar o comportamento real da adsorção dos sedimentos no rio Pinheiros, pois, com exceção do trecho PIN_M em fevereiro/2020, a dessorção foi suprimida e pode ter influenciado nos parâmetros obtidos para a sorção (i.e., K_F e n).

Figura 24 – Isotermas de adsorção ajustadas pela equação não linear de Freundlich para os sedimentos ensaiados com a água natural dos trechos analisados.

¹ Coletas de fevereiro/2020; ² Coletas de dezembro/2020.

FOR – Fortaleza; ESP – Espraiado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Observação: algumas concentrações analisadas foram excluídas para melhorar o ajuste.

Fonte: Elaborado pela autora.

As porcentagens de EPC_{sat} apresentaram grande variabilidade entre os diferentes trechos analisados, variando de -9.423,81 a 95,81% (Tabela 6 e Tabela 7). Os resultados indicaram um potencial de liberação de PSR dos sedimentos para a coluna de água nos trechos FOR e PIN_M , em fevereiro/2020, e nos trechos ESP e SML, em dezembro/2020. Os demais trechos apresentaram porcentagens negativas elevadas, indicando um forte potencial de retenção de PSR (Figura 25). Nenhum dos sedimentos avaliados esteve em equilíbrio com a coluna de água, o que era esperado considerando que as coletas foram realizadas no período chuvoso, quando as perturbações no equilíbrio água-sedimento são mais frequentes. Eventos de cheia nos rios, originados por precipitações na área de drenagem, aumentam a interação entre os sedimentos de fundo e a coluna de água (WEIGELHOFER et al., 2018). A coleta foi realizada sempre em escoamento de base, mas é possível que as alterações provocadas por eventos de precipitação anteriores afetaram o equilíbrio na interface água-sedimento.

Figura 25 – Potencial dos sedimentos dos rios e riachos analisados de agir como fonte ou sumidouro de fósforo (P), considerando a fonte de poluição de P predominante na área de contribuição.

¹ Coletas de fevereiro/2020; ² Coletas de dezembro/2020.

EPC_0 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero; FOR – Fortaleza; ESP – Espirado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Observações: os eixos estão em escala logarítmica. A linha central corresponde à relação 1:1 e as linhas pontilhadas são a margem de $\pm 20\%$ considerada para o equilíbrio.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 26 apresenta a relação entre os parâmetros EPC_0 e PSR e compara os trechos a montante e a jusante da ETE Pinheirinho. Nesses trechos, quando as concentrações ambientais de PSR na água variaram de 111,20 a 500,00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, os resultados de EPC_0 dos sedimentos representaram de 1 a 10% dessas concentrações. Já quando a concentração de PSR foi 26,50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (fevereiro/2020), foi obtido um resultado de EPC_0 quase três vezes maior. Essas observações reforçam a influência das concentrações ambientais de PSR, consequência das fontes de poluição na bacia hidrográfica, no potencial de troca entre os sedimentos e a coluna de água (i.e., nos resultados de EPC_0), conforme discutido no item 5.1.2.

Figura 26 – Influência do lançamento de efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Pinheirinho no potencial de troca de fósforo solúvel reativo (PSR) entre a água e os sedimentos de fundo do rio Pinheiros (PIN).

¹ Coletas de fevereiro/2020; ² Coletas de dezembro/2020.

EPC_0 – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero.

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da Figura 25, observa-se que os sedimentos dos trechos a jusante da ETE, expostos a maiores concentrações de PSR, apresentaram tendência a agirem como sumidouro. Por outro lado, os sedimentos agiram como fontes potenciais para baixas concentrações do nutriente na coluna de água, como foi observado nos ambientes mais preservados, considerados como referência. Esse comportamento variou para os trechos afetados majoritariamente por fontes difusas de poluição: os resultados obtidos para o trecho SML indicaram o potencial de liberação de P pelos

sedimentos, enquanto que no trecho PIN_M os sedimentos mudaram de fonte de P, em fevereiro, para sumidouro de P, em dezembro.

No trecho PIN_M, a EPC₀ reduziu de 78,00 para 10,45 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ no período analisado, possivelmente pelo aumento do PSR de 26,50 para 111,20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 3, Figura 26). Já no trecho PIN_J, a concentração de PSR entre os meses foi semelhante (500,00 e 478,50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), mas a EPC₀ aumentou de 5,25 para 45,70 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Segundo Simpson et al. (2021), sedimentos com boa capacidade de sorção, expresso pelo coeficiente da isoterma (i.e., K_d , K_F , a depender do modelo), reduzem a EPC₀ em relação ao aumento do PSR da coluna de água. Como o PSR da água desses trechos suprimiu a dessorção, não é possível obter conclusões pela comparação entre as constantes K_F das isotermas calculadas. Porém, observa-se a partir da Figura 24 um deslocamento da curva do trecho PIN_M entre as duas análises, o que evidencia a maior adsorção pelos sedimentos no mês de dezembro/2020.

Conforme discutido no item 5.1.2, a exposição prolongada dos sedimentos ao PSR faz com que ocorra o acúmulo de P trocável nos sedimentos, o que reduz a eficiência de retenção e aumenta a tendência de liberação de P a longo prazo. Isso pode explicar o aumento da EPC₀ no trecho PIN_J entre fevereiro e dezembro/2020, após a manutenção das altas concentrações de PSR na água.

Sedimentos arenosos, como é o caso dos trechos do rio Pinheiros, possuem menor capacidade de adsorver P e também o liberam mais facilmente para a água, quando comparados aos sedimentos com mais argila e silte. Apesar disso, em condições naturais a adsorção de P nesses sedimentos pode ser mais efetiva, pois as partículas menos coesas de areia apresentam maior mobilidade, interagindo mais com a coluna de água (LOTTIG; STANLEY, 2007). No rio Pinheiros, a interação na interface água-sedimento também é favorecida pela área de contato entre os sedimentos de fundo e a água, pois a lâmina de água é pequena quando comparada à largura do canal de escoamento.

5.2.3 Correlações entre as variáveis analisadas

Foram observadas correlações positivas estatisticamente significativas (Spearman, $p < 0,05$) entre as variáveis EPC₀ e EPC_{sat}, PSR e temperatura, PSR e CE, temperatura e pH, pH e velocidade, ΔpH e vazão, umidade e MO e vazão e velocidade (Figura 27). Algumas dessas relações já eram esperadas pela interdependência entre as variáveis (e.g. vazão e velocidade). A relação entre as concentrações de PSR e as

variáveis temperatura e CE é interessante, pois reflete o impacto das atividades humanas na qualidade da água dos ambientes. Woldeab et al. (2019) estudaram o impacto do uso do solo da bacia hidrográfica na qualidade da água de rios localizados na África e observaram correlações positivas entre as variáveis PT e CE, com os maiores resultados relacionados às coletas no período chuvoso, em áreas predominantemente agrícolas.

Figura 27 – Matriz de correlação de Spearman para as variáveis analisadas (nível de significância de 5%).

EPC₀ – Concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero; PSR – Fósforo solúvel reativo; EPC_{sat} – variação relativa do PSR em relação a EPC₀; ORP – Potencial de oxirredução; CE – Condutividade elétrica; OD – Oxigênio dissolvido; ΔpH – Diferença entre o pH medido em KCl e em água. MO – Matéria orgânica.

Observações: quando $p > 0,05$ não há indícios de que a correlação seja significativa.

Fonte: Elaborado pela autora.

As correlações negativas ocorreram entre EPC_{sat} e PSR, ORP e vazão, ORP e velocidade e ΔpH e umidade (Figura 27). A comparação entre os resultados de EPC₀ e as concentrações de metais, obtidos em dezembro/2020, não apresentou correlações significativas para o nível de significância de 5%. A correlação negativa entre as variáveis EPC_{sat} e PSR reforça o potencial de retenção de P pelos sedimentos nos ambientes mais impactados, conforme foi observado por Roberts e Cooper

(2018). Mais análises são necessárias para confirmar as correlações observadas e concluir sobre os fatores que influenciaram a dinâmica de P nos ambientes estudados.

5.2.4 Ensaios de adsorção com sedimentos esterilizados

Para melhor compreender o possível papel da biota nas trocas de P entre os sedimentos e a coluna de água, foram estudadas as diferenças no EPC_0 após o tratamento com azida de sódio ($0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), em relação aos valores obtidos para os sedimentos naturais. O EPC_0 dos sedimentos tratados variou de 21,69 a $203,05 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, com média de $110,69 \pm 66,94 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e mediana de $97,01 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Observou-se que o EPC_0 aumentou após o tratamento em todos os riachos estudados (Figura 28). As disparidades mais significativas foram observadas no riacho Fortaleza e no trecho a jusante da ETE Pinheirinho, em fevereiro/2020, e nos dois trechos do rio Pinheiros em dezembro/2020.

Figura 28 – Efeito do tratamento com azida de sódio ($0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) na concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) dos sedimentos dos rios e riachos analisados nas coletas de fevereiro e dezembro/2020.

¹ Coletas de fevereiro/2020; ² Coletas de dezembro/2020.

FOR – Fortaleza; ESP – Espirado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados de EPC_0 obtidos para os sedimentos tratados com azida apresentaram maior variabilidade, com maior discrepância entre os valores extremos (Figura 29). A média e a mediana aumentaram 167% e 112%, respectivamente, em relação ao grupo de sedimentos naturais. Foi constatado a partir do teste de Wilcoxon

pareado que as diferenças entre os dois grupos foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Figura 29 – Comparação do centro e dispersão dos dados de concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) entre os grupos de sedimentos sem tratamento (natural) e tratados com azida de sódio ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$).

Fonte: Elaborado pela autora.

Os trechos SML e PIN_M (fevereiro/2020) apresentaram curvas de adsorção similares antes e depois do tratamento (Figura 30). Em contrapartida, as curvas obtidas para os demais trechos apresentaram diferenças significativas para os sedimentos tratados. Nesses casos, para uma mesma concentração de equilíbrio, menores teores de P foram adsorvidos aos sedimentos tratados com azida, em comparação aos sedimentos naturais. Como consequência, maiores concentrações de PSR permaneceram na solução após o período de agitação, resultando em maior EPC_0 . Uma análise de correlação de Spearman foi realizada para verificar se essa diferença entre os resultados (EPC_0 azida - EPC_0 natural) foi influenciada por algum dos parâmetros analisados. Porém, nenhuma correlação significativa foi encontrada para o nível de significância de 5%.

Figura 30 – Isotermas de adsorção ajustadas pela equação não linear de Freundlich para os sedimentos naturais e esterilizados com azida de sódio.

¹ Coletas de fevereiro/2020; ² Coletas de dezembro/2020. FOR – Fortaleza; ESP – Espirado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Fonte: Elaborado pela autora.

A princípio, os maiores resultados de EPC_0 obtidos para os sedimentos esterilizados (somente processos físico-químicos) indicam uma redução no potencial de retenção de P. Assim, quanto maior a diferença em relação aos resultados dos sedimentos naturais (processos físico-químicos e biológicos), maior seria a contribuição da biota para a retenção de P da coluna de água. Porém, a partir dos resultados da revisão (ver item 5.1.3), sabe-se que a adição de biocidas pode alterar a composição dos sedimentos ou provocar a lise celular dos microrganismos, interferindo nessa estimativa da contribuição biológica.

No caso do presente estudo, observou-se que azida não provocou alterações significativas no pH da água natural utilizada como solução de base, medido antes e após a adição. Porém, outras variáveis além do pH afetam os processos de sorção e são mais difíceis de serem determinadas durante a análise (ver item 5.1.4). A adição da azida pode ter alterado os parâmetros originais dos sedimentos ou provocado a liberação de P na solução de base, como consequência da lise celular dos microrganismos. Assim, o aumento das concentrações de PSR na solução após o período de agitação (i.e., o deslocamento da isoterma no eixo horizontal, Figura 30) pode indicar tanto uma redução da capacidade de sorção quanto uma subestimativa dessa capacidade devido à lise celular.

Somente a medida indireta pelo parâmetro EPC_0 , portanto, não permite estimar com precisão a contribuição biológica, pois a possibilidade de lise celular não pode ser descartada. Recomenda-se que informações específicas sobre a comunidade biológica (e.g., P da biomassa microbiana dos sedimentos, atividades enzimáticas, identificação das colônias) sejam obtidas como complemento aos resultados de EPC_0 .

5.2.5 Metodologia dos ensaios de adsorção

Para compreender a influência da solução de base do ensaio de adsorção nos resultados de EPC_0 , foram estudadas as diferenças entre as séries utilizando a água natural dos ambientes e soluções preparadas com $CaCl_2$ (Figura 31). Esses ensaios foram realizados apenas com as amostras da coleta de dezembro/2020.

Figura 31 – Efeito da solução de base preparada com diferentes concentrações de cloreto de cálcio (CaCl_2) na concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC_0) dos sedimentos dos rios e riachos analisados em dezembro/2020.

ESP – Espraiado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Observação: valores em $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados de EPC_0 dos sedimentos ensaiados com a solução de 0,0005 M CaCl_2 (ESP, SML, PIN_M e PIN_J) variaram de 4,23 a 10,45 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, com média de $6,73 \pm 2,66 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e mediana de $6,27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. O ensaio com a solução de 0,01 M CaCl_2 (ESP e SML) resultou nas menores concentrações. No trecho PIN_M , os resultados foram próximos para as concentrações 0,001 M CaCl_2 . Em geral, as soluções preparadas resultaram em menor EPC_0 em todos os trechos, em comparação com a EPC_0 obtida com a água natural (Figura 31). Para a solução de 0,0005 M CaCl_2 , a redução na mediana foi de aproximadamente 86%. As disparidades mais significativas foram observadas nos riachos Espraiado e Santa Maria do Leme e no trecho a jusante da ETE no rio Pinheiros.

Os trechos ESP e SML apresentaram isotermas de adsorção significativamente diferentes (Figura 32), especialmente para a solução de 0,01 M CaCl_2 . O uso das soluções preparadas nesses trechos aumentou artificialmente a capacidade de retenção dos sedimentos: para uma mesma concentração de equilíbrio, os teores de P adsorvido nos ensaios com 0,005 M CaCl_2 e 0,01 M CaCl_2 foram significativamente maiores que o teor de P retido nos sedimentos ensaiados com a água natural. Observou-se que os valores de CE da solução de 0,01 M CaCl_2 foram muito elevados em comparação com os valores naturais dos trechos ESP e SML (Tabela 8). Apesar

da diferença observada entre a EPC_0 natural as demais concentrações obtidas no trecho PIN_J , o comportamento das curvas de adsorção foi semelhante para ambos os trechos do rio Pinheiros.

Figura 32 – Isotermas de adsorção ajustadas pela equação não linear de Freundlich para os ensaios com a água natural e com soluções de base de cloreto de cálcio ($CaCl_2$).

c: concentração após agitação por 24h; ΔNa : teor de P adsorvido nos sedimentos; R^2 : 0,97 a 1,00.

FOR – Fortaleza; ESP – Espreado; SML – Santa Maria do Leme; PIN_M – Pinheiros a montante do lançamento de efluentes; PIN_J – Pinheiros a jusante do lançamento de efluentes.

Observações: os pontos são a média das duplicatas e alguns foram desconsiderados para otimizar o ajuste.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 8 – Valores de potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxirredução (ORP) e condutividade elétrica (CE) das diferentes soluções de base.

Solução de base	pH	ORP ($23 \pm 2^\circ C$)	CE
Água do trecho ESP	4,77	324,50	15,10
Água do trecho SML	5,75	292,50	43,00
Água do trecho PIN_M	8,20	123,00	171,40
Água do trecho PIN_J	7,39	169,00	443,50
0,0005 M $CaCl_2$	6,05	273,00	85,98
0,001 M $CaCl_2$	6,15	278,00	156,85
0,01 M $CaCl_2$	6,00	225,00	1312,00

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de Ca presentes nas soluções preparadas foram 20,04 mg·L⁻¹ (0,0005 M CaCl₂), 40,08 mg·L⁻¹ (0,001 M CaCl₂) e 400,80 mg·L⁻¹ (0,01 M CaCl₂). Apenas a solução de 0,001 M CaCl₂ se aproximou das concentrações naturais de Ca da água dos trechos PIN_M e PIN_J (47,00 e 46,00 mg/L, respectivamente). As demais soluções apresentaram valores de Ca muito diferentes dos naturais. Assim como observado nos artigos da revisão (ver item 5.1.5), as maiores concordâncias com os resultados de EPC₀ naturais foram observadas quando os valores de Ca da solução preparada se aproximaram dos valores naturais (Figura 33).

Figura 33 – Comparação entre a concentração de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção zero (EPC₀) e a concentração de cálcio (Ca) das diferentes soluções de cloreto de cálcio (CaCl₂), em relação aos valores naturais.

Observação: a proximidade da origem dos eixos (0,0) indica a concordância entre as concentrações.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados preliminares obtidos confirmam a necessidade de maior padronização na metodologia dos ensaios de adsorção. Os dados gerados a partir de soluções de base que não refletem as condições naturais do rio dificultam a obtenção de conclusões válidas sobre o potencial de retenção ou liberação dos sedimentos. Os dados de EPC₀ obtidos para a concentração de 0,01 M CaCl₂ nos trechos ESP e SML, por exemplo, são muito inferiores às concentrações naturais de PSR. Nesse caso, os sedimentos teriam um elevado potencial de retenção. Porém, os resultados de EPC₀ obtidos nos ensaios com a água natural indicam a tendência de liberação de P pelos

sedimentos desses trechos (Figura 25). Assim, para melhor representação dos processos de sorção na interface água-sedimento, a determinação da solução de base deve ser realizada após análises preliminares da composição da água natural do ambiente e de sua força iônica (determinada indiretamente pela CE) (LUCCI; MCDOWELL; CONDRON, 2010; SIMPSON et al., 2021).

6 CONCLUSÃO

A comparação entre as concentrações de PSR da coluna de água e EPC_0 dos sedimentos (i.e., EPC_{sat}) indica o potencial de retenção ou liberação de P na interface água-sedimento. No presente estudo, 78% dos resultados de EPC_{sat} obtidos na revisão sistemática e 100% dos obtidos experimentalmente estiveram fora da faixa de equilíbrio ($-20\% < EPC_{sat} < 20\%$). Isso evidencia que o potencial dos sedimentos de influenciar as concentrações de PSR da coluna de água não deve ser negligenciado. A partir da revisão, observou-se que os sedimentos de rios que recebem lançamentos pontuais de cargas orgânicas possuem maior tendência de liberar P para a coluna de água após a exposição prolongada. Assim, controlar o aporte de P pode não ser suficiente para reduzir de forma imediata as suas concentrações na água, uma vez que a reciclagem interna pode prolongar as condições de elevada disponibilidade do nutriente.

Mais estudos são necessários para melhorar a compreensão sobre os fatores ambientais que influenciam as trocas de P na interface água-sedimento. Os resultados da revisão sistemática indicaram que os principais fatores físicos e químicos que controlam o parâmetro EPC_0 são: capacidade de sorção dos sedimentos, teor de P trocável acumulado, granulometria, PSR da água, pH e ORP. Outros fatores como a imobilização/mineralização de P pela biomassa microbiana também foram reportados na literatura, mas poucos estudos analisaram parâmetros específicos da comunidade biológica. Nos experimentos realizados na presente pesquisa, a esterilização dos sedimentos com azida possivelmente provocou a lise celular dos microrganismos, comprometendo a estimativa da contribuição da biota.

No que diz respeito aos aspectos metodológicos, a revisão sistemática e os resultados experimentais demonstraram que os critérios adotados nos ensaios podem afetar a sorção. No caso dos rios e riachos analisados, os ensaios utilizando soluções de base de $CaCl_2$ com força iônica e concentração de Ca muito diferentes em relação à água natural resultaram em conclusões possivelmente enviesadas sobre a capacidade de retenção dos sedimentos.

A presente pesquisa evidencia, portanto, que o sucesso das medidas de controle de fontes antrópicas de P depende de ações integradas que considerem a interação água-sedimento. Assim, parâmetros dos sedimentos (e.g., EPC_0 e outras métricas de sorção) podem ser aplicados para melhorar a gestão ambiental nas bacias

hidrográficas. Devido à carência de pesquisas sobre o tema em ambientes lóticos tropicais, sugere-se que trabalhos futuros nesses ambientes investiguem a influência dos fatores ambientais (e.g., P trocável, capacidade de sorção, biomassa microbiana) e da sazonalidade nos resultados de EPC₀.

Além disso, visando aumentar a validade dos resultados e viabilizar a comparação entre diferentes ambientes, faz-se necessário padronizar o processo para definição dos critérios dos ensaios de adsorção. Nesse sentido, sugere-se que:

- (i) a força iônica e a concentração de Ca da solução de base sejam semelhantes às da água natural;
- (ii) a temperatura seja próxima à observada em campo;
- (iii) sejam utilizados, sempre que possível, sedimentos não preservados por processos de secagem;
- (iv) caso se opte por um ensaio com sedimentos esterilizados, utilize-se técnicas menos disruptivas como a radiação γ .

Para a compreensão da contribuição dos processos bióticos na retenção de P, recomenda-se a utilização de parâmetros específicos da biota (e.g., atividades enzimáticas, P da biomassa microbiana) sempre que possível, pois as técnicas de esterilização podem alterar as condições originais dos sedimentos.

REFERÊNCIAS

- AGUDELO, S. C. et al. Phosphorus adsorption and desorption potential of stream sediments and field soils in agricultural watersheds. **Journal of Environmental Quality**, v. 40, n. 1, p. 144–152, 2011.
- ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711–728, 1 dez. 2013.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. ed. Washington: APHA, 2017.
- APITZ, S. E. Conceptualizing the role of sediment in sustaining ecosystem services: Sediment-ecosystem regional assessment (SEcoRA). **Science of The Total Environment**, v. 415, p. 9–30, jan. 2012.
- ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, v. 11, n. 4, p. 959–975, nov. 2017.
- B. E. HAGGARD; E. H. STANLEY; R. HYLER. SEDIMENT-PHOSPHORUS RELATIONSHIPS IN THREE NORTHCENTRAL OKLAHOMA STREAMS. **Transactions of the ASAE**, v. 42, n. 6, p. 1709–1714, 1999.
- BALDWIN, D. S.; MITCHELL, A. M.; REES, G. N. The effects of in situ drying on sediment-phosphate interactions in sediments from an old wetland. **Hydrobiologia**, v. 1, n. 431, p. 3–12, 2000.
- BAO, L.; LI, X.; SU, J. Alteration in the potential of sediment phosphorus release along series of rubber dams in a typical urban landscape river. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 2714, 17 dez. 2020.
- BARDIN-CAMPAROTTO, L. et al. **Polo turístico do circuito das frutas do Estado de São Paulo: fisiografia e clima**. Campinas: Série Tecnologia Apta. Boletim Técnico IAC, 2013. .
- BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil Chemistry**. 3ª ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- BOON, P. J. Essential elements in the case for river conservation. In: BOON, P. J.; CALOW, P.; PETTS, G. E. (Ed.). **River Conservation and Management**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1992. p. 11–33.
- BORTOLUZZI, E. C.; SANTOS, M. A. S. dos; VILETTI, M. A. Sediment characterization. In: POLETO, C.; CHARLESWORTH, S. (Ed.). **Sedimentology of Aqueous Systems**. 1. ed. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2010. p. 80–107.
- BOSTRÖM, B. et al. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. **Hydrobiologia**, v. 170, n. 1, p. 229–244, 1988.
- BOULTON, A. J. et al. Are Tropical Streams Ecologically Different from Temperate Streams? In: **Tropical Stream Ecology**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 257–284.

BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL (MDR). SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO (SNS). **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos**. Brasília: SNS/MDR, 2020.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005**. Brasília: Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2005.

CARDOSO, S. J. et al. The role of sediments in the carbon and pollutant cycles in aquatic ecosystems. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 31, n. 201, 2019.

CHERNICHARO, C. A. de L. et al. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. **Revista DAE**, v. 66, n. 213, p. 5–19, 2018.

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1980.

CIIAGRO. **Dados mensais de precipitação**. Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/quadros/qchuvaperiodo.asp>>. Acesso em: 7 out. 2021.

CULHANE, F. et al. Risk to the supply of ecosystem services across aquatic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 611–621, 2019.

CUNHA, D. G. F. et al. Nutrient uptake in a simplified stream channel: Experimental manipulation of hydraulic residence time and transient storage. **Ecohydrology**, v. 11, n. 7, p. e2012, out. 2018.

DAILY, G. C. What are ecosystems services? In: DAILY, G. C. (Ed.). **Nature's services: societal dependence on natural ecosystems**. Washington: Island Press, 1997. p. 2–10.

DENISON, F. H. et al. The measurement of dissolved phosphorus compounds: Evidence for hydrolysis during storage and implications for analytical definitions in environmental analysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 111–123, 1998.

DESMIDT, E. et al. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 336–384, 2015.

DICARLO, A. M.; WEISNER, C. G.; DROUILLARD, K. G. Evidence for Microbial Community Effect on Sediment Equilibrium Phosphorus Concentration (EPC₀). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 105, n. 5, p. 736–741, 13 nov. 2020.

DODDS, W. K.; WHILES, M. R. **Freshwater Ecology**. 2ª ed. San Diego: Academic Press, 2010.

DORETTO, K. M.; RATH, S. Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils. **Chemosphere**, v. 90, n. 6, p. 2027–2034, 2013.

EKKA, S. A. et al. Dissolved phosphorus concentrations and sediment interactions in effluent-dominated Ozark streams. **Ecological Engineering**, v. 26, n. 4, p. 375–391, jul. 2006.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 3ª ed. Brasília: Embrapa Solos, 2017.

EMBRAPA SOLOS. **Mapa de solos do Brasil**. Disponível em: <http://geoinfo.cnps.embrapa.br/layers/geonode%3Abrasil_solos_5m_20201104#license-more-above>. Acesso em: 6 mar. 2021.

ESTEVES, F. D. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FERNÁNDEZ R., I. E. et al. Reversibilidade de fósforo não-lábil em solos submetidos à redução microbiana e química: II - extrações sucessivas do fósforo pela resina de troca aniônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2319–2330, 2008.

FILIPPELLI, G. M. The global phosphorus cycle: Past, present, and future. **Elements**, v. 4, n. 2, p. 89–95, 2008.

FÖRSTNER, U.; OWENS, P. N. Introduction. In: WESTRICH, B.; FÖRSTNER, U. (Ed.). **Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers**. Heidelberg: Springer, 2007. p. 1–34.

GAARDER, J. **O mundo de Sofia**. 32. ed. [s.l.] Editorial Presença, 2016.

GAINSWIN, B. E. et al. The effects of sediment size fraction and associated algal biofilms on the kinetics of phosphorus release. **Science of The Total Environment**, v. 360, n. 1–3, p. 142–157, maio 2006a.

GAINSWIN, B. E. et al. Kinetics of phosphorus release from a natural mixed grain-size sediment with associated algal biofilms. **Science of The Total Environment**, v. 360, n. 1–3, p. 127–141, maio 2006b.

GALY, V.; BOUCHEZ, J.; FRANCE-LANORD, C. Determination of Total Organic Carbon Content and $\delta^{13}\text{C}$ in Carbonate-Rich Detrital Sediments. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 31, n. 3, p. 199–207, set. 2007.

GOLTERMAN, H. L. **The Chemistry of Phosphate and Nitrogen Compounds in Sediments**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.

GOYETTE, J.-O.; BENNETT, E. M.; MARANGER, R. Low buffering capacity and slow recovery of anthropogenic phosphorus pollution in watersheds. **Nature Geoscience**, v. 11, n. 12, p. 921–925, 8 dez. 2018.

GRABOWSKI, R. C.; DROPPO, I. G.; WHARTON, G. Erodibility of cohesive sediment: The importance of sediment properties. **Earth-Science Reviews**, v. 105, n. 3–4, p. 101–120, abr. 2011.

GRAETZ, D. A.; NAIR, V. D. Phosphorus Sorption Isotherm Determination. In:

KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. 2^a ed. Blacksburg: Southern cooperative series bulletin No. 408. Virginia Tech Univ., 2009. p. 33–37.

GRIFFITHS, N. A.; JOHNSON, L. T. Influence of dual nitrogen and phosphorus additions on nutrient uptake and saturation kinetics in a forested headwater stream. **Freshwater Science**, v. 37, n. 4, p. 810–825, 2018.

HAGGARD, B. E.; SMITH, D. R.; BRYE, K. R. Variations in Stream Water and Sediment Phosphorus among Select Ozark Catchments. **Journal of Environmental Quality**, v. 36, n. 6, p. 1725–1734, nov. 2007.

HAGGARD, B. E.; STANLEY, E. H.; HYLER, R. SEDIMENT-PHOSPHORUS RELATIONSHIPS IN THREE NORTHCENTRAL OKLAHOMA STREAMS. **Transactions of the ASAE**, v. 42, n. 6, p. 1709–1714, jul. 1999.

HARTIKAINEN, H.; RASA, K.; WITHERS, P. J. A. Phosphorus exchange properties of European soils and sediments derived from them. **European Journal of Soil Science**, v. 61, n. 6, p. 1033–1042, 2010.

HENSON, E.; LASATER, A.; HAGGARD, B. E. Reducing Dissolved Phosphorus in Stream Water May Not Influence Estimation of Sediment Equilibrium Phosphorus Concentrations. **Agrosystems, Geosciences & Environment**, v. 2, n. 1, p. 1–5, 2019.

HOLTAN, H.; KAMP-NIELSEN, L.; STUANES, A. O. Phosphorus in Soil, Water and Sediment: An Overview. In: PERSSON, G.; JANSSON, M. (Ed.). **Phosphorus in Freshwater Ecosystems**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. p. 19–34.

HONGTHANAT, N. et al. Phosphorus source—sink relationships of stream sediments in the Rathbun Lake watershed in southern Iowa, USA. **J**, v. 188, n. 8, 2016.

HOUSE, W. A. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 5, p. 739–748, 2003.

HOUSE, W. A.; DENISON, F. H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments. **Water Research**, v. 34, n. 4, p. 1187–1200, 2000.

HOUSE, W. A.; DENISON, F. H. Exchange of inorganic phosphate between river waters and bed-sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 20, p. 4295–4301, 2002.

HOUSE, W. A.; DENISON, F. H.; ARMITAGE, P. D. Comparison of the uptake of inorganic phosphorus to a suspended and stream bed-sediment. **Water Research**, v. 29, n. 3, p. 767–779, mar. 1995.

HOUSE, W. A.; WARWICK, M. S. Interactions of phosphorus with sediments in the River Swale, Yorkshire, UK. **Hydrological Processes**, v. 13, n. 7, p. 1103–1115, 1999.

JALALI, M.; PEIKAM, E. N. Phosphorus sorption–desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river, Hamedan, Iran, related to their composition.

Environmental Monitoring and Assessment, v. 185, n. 1, p. 537–552, 16 jan. 2013.

JARVIE, H. P. et al. Role of river bed sediments as sources and sinks of phosphorus across two major eutrophic UK river basins: The Hampshire Avon and Herefordshire Wye. **Journal of Hydrology**, v. 304, n. 1–4, p. 51–74, 2005.

JARVIE, H. P. et al. Within-river nutrient processing in Chalk streams: The Pang and Lambourn, UK. **Journal of Hydrology**, v. 330, n. 1–2, p. 101–125, out. 2006.

JARVIE, H. P. et al. Phosphorus Mitigation to Control River Eutrophication: Murky Waters, Inconvenient Truths, and “Postnormal” Science. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 2, p. 295–304, mar. 2013.

JARVIE, H. P.; NEAL, C.; WITHERS, P. J. A. Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus? **Science of the Total Environment**, v. 360, n. 1–3, p. 246–253, 2006.

JIN, X. et al. The effect of anthropogenic activities on the phosphorus-buffering intensity of the two contrasting rivers in northern China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 23195–23204, 3 ago. 2018.

JOENSUU, M. et al. Sediment properties, biota, and local habitat structure explain variation in the erodibility of coastal sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 63, n. 1, p. 173–186, jan. 2018.

JUNK, W. J.; BAYLEY, P. B.; SPARKS, R. E. The flood pulse concept in river-floodplain systems. **Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 106, p. 110–127, 1989.

KERR, J. G. et al. The effects of drying on phosphorus sorption and speciation in subtropical river sediments. **Marine and Freshwater Research**, v. 61, n. 8, p. 928, 2010.

KLOTZ, R. L. Sediment Control of Soluble Reactive Phosphorus in Hoxie Gorge Creek, New York. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 45, n. 11, p. 2026–2034, 1 nov. 1988.

KOSKI-VÄHÄLÄ, J.; HARTIKAINEN, H. Assessment of the Risk of Phosphorus Loading Due to Resuspended Sediment. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n. 3, p. 960–966, 2001.

LARSEN, D. P. et al. The effect of wastewater phosphorus removal on shagawa lake, Minnesota: phosphorus supplies, lake phosphorus and chlorophyll a. **Water Research**, v. 13, n. 12, p. 1259–1272, 1979.

LI, X. et al. Phosphorus adsorption by sediment considering mineral composition and environmental factors. **Environmental Science and Pollution Research**, 4 jan. 2021.

LI, Z. et al. Phosphorus release from coastal sediments: Impacts of the oxidation-reduction potential and sulfide. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1–2, p. 176–181, dez. 2016.

LIAO, R. et al. Phosphorus transport in riverbed sediments and related adsorption and desorption characteristics in the Beiyun River, China. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115153, nov. 2020.

LOTTIG, N. R.; STANLEY, E. H. Benthic sediment influence on dissolved phosphorus concentrations in a headwater stream. **Biogeochemistry**, v. 84, n. 3, p. 297–309, 2007.

LUCCI, G. M.; MCDOWELL, R. W.; CONDRON, L. M. Evaluation of base solutions to determine equilibrium phosphorus concentrations (EPC0) in stream sediments. **International Agrophysics**, v. 24, n. 1988, p. 157–163, 2010.

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

MAINSTONE, C. P.; PARR, W.; DAY, M. Phosphorus and River Ecology: tackling sewage inputs. **English Nature**, p. 1–50, 2000.

MALMQVIST, B.; RUNDLE, S. Threats to the running water ecosystems of the world. **Environmental Conservation**, v. 29, n. 2, p. 134–153, 2002.

MARCUZZO, F. F. N. Mapas de chuva espacializada mensal e anual no território do município de São Carlos, SP. In: XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Florianópolis - SC. **Anais...** Florianópolis - SC: Associação Brasileira de Recursos Hídricos - ABRH, 2017. Disponível em: <<https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/18486>>.

MARTI, E. et al. Nutrient Retention Efficiency in Streams Receiving Inputs from Wastewater Treatment Plants. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 1, p. 285–293, jan. 2004.

MC CALLISTER, D. L.; LOGAN, T. J. Phosphate Adsorption-Desorption Characteristics of Soils and Bottom Sediments in the Maumee River Basin of Ohio. **Journal of Environmental Quality**, v. 7, n. 1, p. 87–92, jan. 1978.

MCDANIEL, M. D.; DAVID, M. B.; ROYER, T. V. Relationships between Benthic Sediments and Water Column Phosphorus in Illinois Streams. **Journal of Environmental Quality**, v. 38, n. 2, p. 607–617, mar. 2009.

MCDOWELL, R. W. Relationship between sediment chemistry, equilibrium phosphorus concentrations, and phosphorus concentrations at baseflow in rivers of the New Zealand National River Water Quality Network. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, n. 3, p. 921–929, 2015.

MCDOWELL, R. W. et al. The influence of a flood event on the potential sediment control of baseflow phosphorus concentrations in an intensive agricultural catchment. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, n. 1, p. 429–438, 23 jan. 2019.

MCDOWELL, R. W.; DEPREE, C.; STENGER, R. Likely controls on dissolved reactive phosphorus concentrations in baseflow of an agricultural stream. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 8, p. 3254–3265, 6 ago. 2020.

MEA, M. E. A. **Ecosystems and Human Well-being: Biodiversity Synthesis**.

Washington: World Resources Institute, 2005.

MEALS, D. W.; DRESSING, S. A.; DAVENPORT, T. E. Lag time in water quality response to best management practices: A review. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, n. 1, p. 85–96, 2010.

MEYER, J. L. The role of sediments and bryophytes in phosphorus dynamics in a headwater stream ecosystem. **Limnology and Oceanography**, v. 24, n. 2, p. 365–375, 1979.

MEYNENDONCKX, J. et al. Effects of watershed and riparian zone characteristics on nutrient concentrations in the River Scheldt Basin. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 10, n. 6, p. 913–922, 2006.

MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling**. 2nd Editio ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 1994.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NEAL, C. et al. The strategic significance of wastewater sources to pollutant phosphorus levels in English rivers and to environmental management for rural, agricultural and urban catchments. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 7, p. 1485–1500, 2010.

NELSON, N. O.; PARSONS, J. E. Basic Approaches to Modeling Phosphorus Leaching. In: RADCLIFFE, D. E.; CABRERA, M. L. (Ed.). **Modeling Phosphorus in the Environment**. 1ª ed. Nova Iorque: CRC Press, 2007. p. 81–104.

NEWBOLD, J. D. et al. Nutrient Spiralling in Streams: Implications for Nutrient Limitation and Invertebrate Activity. **The American Naturalist**, v. 120, n. 5, p. 628–652, 1982.

NEWBOLD, J. D. et al. Phosphorus Dynamics in a Woodland Stream Ecosystem: A Study of Nutrient Spiralling. **Ecology**, v. 64, n. 5, p. 1249–1265, 1983.

ODUM, E. P. **Fundamentos de Ecologia**. 6ª ed. São Paulo: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

OECD. **Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method**. [s.l.] OECD, 2000.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of different wastewater treatment technologies operating in a developing country. **Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development**, v. 1, n. 1, p. 37–56, 1 mar. 2011. Disponível em: <<https://iwaponline.com/washdev/article/1/1/37/28746/Performance-evaluation-of-different-wastewater>>.

PAILLES, C.; MOODY, P. Phosphorus sorption-desorption by some sediments of the Johnstone Rivers catchment, northern Queensland. **Marine and Freshwater Research**, v. 43, n. 6, p. 1535, 1992.

PATRICK, W. H.; KHALID, R. A. Phosphate Release and Sorption by Soils and Sediments: Effect of Aerobic and Anaerobic Conditions. **Science**, v. 186, n. 4158, p. 53–55, 4 out. 1974.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo: decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 911–920, 2008.

PEREIRA, A. L. Princípios da restauração de ambientes aquáticos continentais. **Boletim da Associação Brasileira de Limnologia**, v. 39, n. 2, p. 1–21, 2011.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 20–36, 2004.

PETTS, G. E. A perspective on the abiotic processes sustaining the ecological integrity of running waters. In: JUNGWIRTH, M.; MUHAR, S.; SCHMUTZ, S. (Ed.). **Assessing the Ecological Integrity of Running Waters**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. p. 15–27.

RAHUTOMO, S. **Phosphorus forms, transformation, sorption, and release in sediments of Walnut Creek watershed, Iowa**. 2016. Graduate Theses and Dissertations, Ames, 2016.

REDDY, K. R. et al. Critical Reviews in Environmental Science and Technology Phosphorus Retention in Streams and Wetlands: A Review Phosphorus Retention in Streams and Wetlands: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 83–146, 1999.

ROBERTS, E. J.; COOPER, R. J. Riverbed sediments buffer phosphorus concentrations downstream of sewage treatment works across the River Wensum catchment, UK. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, n. 5, p. 2107–2116, 15 maio 2018.

RODRIGUES, V. et al. Effects of land use and seasonality on stream water quality in a small tropical catchment: The headwater of Córrego Água Limpa, São Paulo (Brazil). **Science of The Total Environment**, v. 622–623, p. 1553–1561, maio 2018.

SANEBAVI. **Sanebavi: Tratamento de esgoto**. Disponível em: <<http://www.sanebavi.com.br/tratamento-de-esgoto-ete-1-e-ete-2/>>. Acesso em: 15 fev. 2021.

SANTOS, I. et al. **Hidrometria Aplicada**. Curitiba: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 2001.

SCHULZE, D. G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, J. B. (Ed.). **Minerals in Soil Environments**. 2ª ed. Wisconsin: Soil Sci. Am. Madison, 1989. p. 1–34.

SHARPLEY, A. et al. Phosphorus Legacy: Overcoming the Effects of Past Management Practices to Mitigate Future Water Quality Impairment. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 5, p. 1308–1326, set. 2013.

SIMMONS, J. A. Phosphorus Removal by Sediment in Streams Contaminated with Acid Mine Drainage. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 209, n. 1–4, p. 123–132, 16 jun. 2010.

SIMPSON, Z. P. et al. Sediment phosphorus buffering in streams at baseflow: A meta-analysis. **Journal of Environmental Quality**, v. 50, n. 2, p. 287–311, 5 mar. 2021.

SIMPSON, Z. P.; MCDOWELL, R. W.; CONDRON, L. M. The error in stream sediment phosphorus fractionation and sorption properties effected by drying pretreatments. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, n. 3, p. 1587–1597, 27 mar. 2019.

SIMPSON, Z. P.; MCDOWELL, R. W.; CONDRON, L. M. The biotic contribution to the benthic stream sediment phosphorus buffer. **Biogeochemistry**, v. 151, n. 1, p. 63–79, 17 nov. 2020.

SMITH, D. R. Assessment of in-stream phosphorus dynamics in agricultural drainage ditches. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 12, p. 3883–3889, jun. 2009.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 2^a ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 2008.

STONE, M.; MUDROCH, A. The effect of particle size, chemistry and mineralogy of river sediments on phosphate adsorption. **Environmental Technology Letters**, v. 10, n. 5, p. 501–510, maio 1989.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3^a ed. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1996.

STUTTER, M. I.; LUMSDON, D. G. Interactions of land use and dynamic river conditions on sorption equilibria between benthic sediments and river soluble reactive phosphorus concentrations. **Water Research**, v. 42, n. 16, p. 4249–4260, out. 2008.

TAMATAMAH, R. Phosphorus sorption characteristics of sediment in the Simiyu and Kagera River basins: implications for phosphorus loading into Lake Victoria. **African Journal of Aquatic Science**, v. 29, n. 2, p. 243–248, 7 ago. 2004.

TANIWAKI, R. H. et al. Climate change and multiple stressors in small tropical streams. **Hydrobiologia**, v. 793, n. 1, p. 41–53, 8 jun. 2017.

TAYLOR, A. W.; KUNISHI, H. M. Phosphate Equilibria on Stream Sediment and Soil in a Watershed Draining an Agricultural Region. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 827–831, 1971.

TRINDADE, M. **Nutrientes em sedimentos da Represa do Lobo (Brotas-Itirapina, SP)**. 1980. Universidade Federal de São Carlos, 1980.

TUNDISI, J. G. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

TYE, A. M. et al. Understanding the controls on sediment-P interactions and dynamics along a non-tidal river system in a rural-urban catchment: The River Nene. **Applied Geochemistry**, v. 66, p. 219–233, 2016.

VALSAMI-JONES, E. The geochemistry and mineralogy of phosphorus. In: VALSAMI-JONES, E. (Ed.). **Phosphorus in environmental technology: Principles and Applications**. Londres: IWA Publishing, 2004. p. 20–50.

VANNOTE, R. L. et al. The river continuum concept. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 37, p. 130–137, 1980. Disponível em: <<http://ww2.coastal.edu/jjhutche/BIO481/Vannote1980-CJFAS-RiverContinuumConcept-R0715.pdf>>.

VON SPERLING, M. et al. Impacto dos Nutrientes do Esgoto Lançado em Corpos de Água. In: MOTA, S. B.; VON SPERLING, M. (Ed.). **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 428.

VON SPERLING, M. **Urban wastewater treatment in Brazil**. [s.l.] Inter-American Development Bank, 2016.

WALL, D. H. et al. The Need for Understanding How Biodiversity and Ecosystem Functioning Affect Ecosystem Services in Soils and Sediments. In: WALL, D. H. (Ed.). **Sustaining biodiversity and ecosystem services in soils and sediments**. The Scient ed. Washington: Island Press, 2004.

WANG, C. et al. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. **Limnology**, v. 14, n. 2, p. 147–157, 30 abr. 2013.

WARD, G. M. et al. Origin and Formation of Organic and Inorganic Particles in Aquatic Systems. In: WOTTON, R. S. (Ed.). **The Biology of Particles in Aquatic Systems**. 2ª ed. Londres: Lewis Publishers, 1994.

WARD, J. V. The Four-Dimensional Nature of Lotic Ecosystems. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 8, n. 1, p. 2–8, 1989.

WEBER, W. J.; MCGINLEY, P. M.; KATZ, L. E. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. **Water Research**, v. 25, n. 5, p. 499–528, maio 1991.

WEBSTER, J. R.; NEWBOLD, J. D.; LIN, L. Nutrient Spiraling and Transport in Streams. In: **Stream Ecosystems in a Changing Environment**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 181–239.

WEBSTER, J. R.; VALETT, H. M. Solute Dynamics. In: HAUER, F. R.; LAMBERTI, G. (Ed.). **Methods in Stream Ecology**. 2ª ed. ed. China: Academic Press, 2007. p. 169–185.

WEIGELHOFER, G. The potential of agricultural headwater streams to retain soluble reactive phosphorus. **Hydrobiologia**, v. 793, n. 1, p. 149–160, 11 jun. 2017.

WEIGELHOFER, G. et al. Decoupled water-sediment interactions restrict the phosphorus buffer mechanism in agricultural streams. **Science of The Total Environment**, v. 628–629, p. 44–52, jul. 2018.

WESTHEIMER, F. H. Why nature chose phosphates over arsenates. **Science**, v. 13, n. 4793, p. 3601–3608, 1987.

WESTRICH, B. Managing River Sediments. In: **Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers**. Berlim: Springer, 2007. p. 35–65.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. 3^a ed. San Diego: Academic Press, 2001.

WHITE, R. E.; BECKETT, P. H. T. Studies on the phosphate potentials of soils - Part I - The measurement of phosphate potential. **Plant and Soil**, v. 20, n. 1, p. 1–16, 1964.

WIEDERKEHR, F. et al. Urbanisation affects ecosystem functioning more than structure in tropical streams. **Biological Conservation**, v. 249, p. 108634, set. 2020.

WILCOCK, R. J. et al. Dynamics of phosphorus exchange between sediment and water in a gravel-bed river. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 54, n. 4, p. 658–678, 1 out. 2020.

WITHERS, P. J. A.; JARVIE, H. P. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. **Science of The Total Environment**, v. 400, n. 1–3, p. 379–395, 2008.

WOHL, E. et al. The hydrology of the humid tropics. **Nature Climate Change**, v. 2, n. 9, p. 655–662, 15 set. 2012.

WOLDEAB, B. et al. Effect of watershed land use on tributaries' water quality in the east African Highland. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 1, p. 36, 28 jan. 2019.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlim: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.

YUAN, Z. et al. Human Perturbation of the Global Phosphorus Cycle: Changes and Consequences. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 5, p. 2438–2450, 2018.

ZHANG, R.; YIN, A.; GAO, C. Sediment phosphorus fraction and release potential in the major inflow rivers of Chaohu Lake, Eastern China. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 4, p. 117, 9 fev. 2019.

ZHOU, A.; TANG, H.; WANG, D. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition. **Water Research**, v. 39, n. 7, p. 1245–1254, abr. 2005.

APÊNDICE A – Separação dos artigos da revisão quanto às principais análises realizadas pelos autores.

(continua)

Artigos	Fontes de P	1 Fonte ou sumidouro	2 Influência biológica	3 Método	4 Variáveis controle
Bao, Li e Su (2020)	URB	Sim	Não	Não	Sim
Dicarlo, Weisener e Drouillard (2020)	AGR	Não	Sim	Sim	Não
Liao et al. (2020)	ETE, AGR	Sim	Não	Não	Não
Mcdowell, Depree e Stenger (2020)	AGR	Não	Não	Não	Não
Simpson, Mcdowell e Condron (2020)	PEC	Não	Sim	Não	Não
Wilcock et al. (2020)	ETE	Sim	Não	Não	Não
Mcdowell, Simpson e Stenger (2019)	AGR	Sim	Não	Não	Não
Simpson, Mcdowell e Condron (2019)	*	Não	Não	Sim	Não
Zhang, Yin e Gao (2019)	URB	Sim	Não	Não	Sim
Jin et al. (2018)	URB	Sim	Não	Não	Não
Roberts e Cooper (2018)	ETE, AGR	Sim	Não	Não	Não
Weigelhofer et al. (2018)	AGR	Sim	Sim	Não	Não
Liu et al. (2017)	AGR	Sim	Sim	Não	Sim
Weigelhofer (2017)	AGR	Sim	Não	Não	Não
Hongthanat et al. (2016)	AGR	Sim	Não	Não	Sim
Li et al. (2016)	ETE	Não	Não	Não	Sim
Tye et al. (2016)	ETE, AGR	Sim	Não	Não	Sim
Mcdowell (2015)	AGR	Sim	Não	Não	Sim
Peryer-Fursdon et al. (2015)	AGR	Sim	Não	Não	Sim
Li et al. (2014)	URB	Sim	Não	Não	Sim
Vo, Van e Kang (2014)	ETE	Sim	Sim	Não	Sim
Jalali e Peikam (2013)	AGR	Sim	Não	Não	Sim
Agudelo et al. (2011)	AGR	Sim	Não	Não	Sim
Kerr et al. (2011)	PEC	Sim	Não	Não	Sim
Zhang et al. (2011)	AGR	Sim	Não	Não	Não

APÊNDICE A – Separação dos artigos da revisão quanto às principais análises realizadas pelos autores.

(continuação)

Artigos	Fontes de P	1 Fonte ou sumidouro	2 Influência biológica	3 Método	4 Variáveis controle
Kerr et al. (2010)	*	Não	Não	Sim	Não
Lucci, Mcdowell e Condron (2010)	*	Sim	Não	Sim	Não
Machesky, Holm e Slowikowski (2010)	AGR	Sim	Não	Não	Sim
Simmons (2010)	MIN	Sim	Não	Não	Sim
Wang e Pant (2010)	ETE, URB	Não	Não	Não	Sim
Wang e Li (2010)	*	Não	Não	Não	Sim
Hoffman, Armstrong e Lathrop (2009)	AGR	Sim	Não	Não	Não
Lin et al. (2009)	URB, AGR	Sim	Não	Não	Não
Mcdaniel, David e Royer (2009)	ETE, URB, AGR	Sim	Sim	Não	Sim
Palmer-Felgate et al. (2009)	AGR, PEC	Sim	Não	Não	Sim
Stutter e Lumsdon (2008)	ETE, AGR	Sim	Não	Sim	Sim
Chaubey et al. (2007)	AGR	Sim	Não	Não	Não
Haggard, Smith e Brye (2007)	PSV, PEC, URB	Sim	Não	Não	Sim
Lottig e Stanley (2007)	PSV	Sim	Sim	Não	Não
Mosiej, Komorowski e Karczmarczyk (2007)	ETE, URB, AGR	Sim	Não	Não	Não
Ekka et al. (2006)	ETE	Sim	Não	Não	Não
Gainswin et al. (2006a)	*	Sim	Sim	Não	Sim
Gainswin et al. (2006b)	*	Sim	Sim	Não	Não
Jarvie et al. (2006)	ETE, AGR	Sim	Sim	Não	Não
Popova et al. (2006)	ETE, PEC	Sim	Não	Sim	Não
Jarvie et al. (2005)	ETE, AGR	Sim	Não	Não	Não
Haggard et al. (2004)	ETE	Sim	Não	Não	Não
Tamatamah (2004)	AGR	Não	Não	Não	Não
Mcdowell e Sharpley (2003)	PSV, AGR	Não	Sim	Não	Não
Rubinos et al. (2003)	ETE, MIN (passado)	Sim	Não	Não	Não

APÊNDICE A – Separação dos artigos da revisão quanto às principais análises realizadas pelos autores.

(conclusão)

Artigos	Fontes de P	1 Fonte ou sumidouro	2 Influência biológica	3 Método	4 Variáveis controle
House e Denison (2002)	*	Sim	Não	Não	Sim
House et al. (2001)	ETE	Não	Sim	Não	Não
House e Denison (2000)	*	Não	Não	Não	Sim
Haggard, Stanley e Hyler (1999)	AGR, PEC	Sim	Sim	Não	Sim
House e Warwick (1999)	*	Sim	Não	Não	Não
House e Denison (1997)	ETE	Sim	Não	Não	Sim
Reddy et al. (1996)	PEC	Sim	Não	Não	Não
House, Denison e Armitage (1995)	*	Não	Sim	Sim	Não
Pailles e Moody (1992)	*	Sim	Não	Não	Não
Klotz (1991)	*	Sim	Não	Sim	Sim
Klotz (1988)	*	Sim	Sim	Sim	Sim
Mccallister e Logan (1978)	AGR	Não	Não	Não	Sim
Taylor e Kunishi	AGR, PEC	Sim	Não	Sim	Não
Quantidade de artigos por grupo de análise		49	15	10	29
Porcentagem de artigos em cada grupo		77,78	23,81	15,87	46,03

URB – Urbano; AGR – Agrícola; PEC – Pecuária; ETE – Estação de Tratamento de Esgoto; MIN – mineração.

* artigos não exploram a influência do uso e ocupação do solo na dinâmica de P.