AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Determinação das frações de fósforo no sedimento superficial dos principais rios da cidade de São Roque, SP

Sâmia Rafaela Maracaípe Lima

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Determinação das frações de fósforo no sedimento superficial dos principais rios da
cidade de São Roque, SP**

SÂMIA RAFAELA MARACAÍPE LIMA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Fonte de Financiamento: CNPq - 130035/2017-3

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

LIMA, S. R. M. . ***Determinação das frações de fósforo no sedimento superficial dos principais rios da cidade de São Roque, SP.*** 2018. 88 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lima, Sâmia Rafaela Maracaípe
Determinação das frações de fósforo no sedimento superficial
dos principais rios da cidade de São Roque, SP / Sâmia Rafaela
Maracaípe Lima; orientador Marycel Elena Barboza Cotrim. --
São Paulo, 2018.
88 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. fracionamento do fósforo. 2. cursos d'água. 3. protocolo
SMT. I. Cotrim, Marycel Elena Barboza, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

A minha mãe Isa por todo o amor, apoio, base e dedicação e ao meu companheiro Nilton por ser fonte de inspiração e por estar sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por nunca ter me abandonado, se quer um momento, nessa longa trajetória

A Profa. Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim pela confiança, orientação e oportunidade.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pela disponibilização da infraestrutura para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido, processo nº 130035/2017-3.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) do campus São Roque, em especial ao Dr. Ricardo Coelho pelo apoio, parceria e o auxílio nas coletas de amostras em campo.

À equipe do CQMA, João, Edson Takeshi, Neuza, Elias, Martinha, pelo auxílio no registro de amostras, apoio laboratorial e toda ajuda durante a análise das amostras.

Aos companheiros de laboratório: Mainara, Eddy, Tatiane, Joyce, Camila, Thamiris, Igor, Kelme e Gabrielle pelo convívio diário, incentivo, auxílio e parceria. Em especial aos companheiros e amigos de coletas que foram de extrema importância para realização desta pesquisa, toda a minha gratidão.

Aos amigos do coração: Camila, Laís, Fabrício, Danilo, Rafael e Marcelo que incentivaram cada passo e vitória alcançada em terras desconhecidas.

As minhas amigas queridas Karoline, Nathália, Leilane, Layana, Cláudia e Priscila pela amizade, apoio e por sempre terem acreditado e incentivado cada passo meu.

As minhas companheiras da ESA Yasmin, Jessyca, Layse, Érika e Raísa pela troca de experiências, incentivo, parcerias e admiração.

Aos irmãos que a vida presenteou Diego, Diogo, Lígia, Jonaya e Pedro pelo carinho, amizade e por fazerem meus dias melhores.

Aos meus tios, primos, sobrinhos e minha irmã Marcela pelo apoio, ensinamentos e por sempre acreditaram em mim.

Aos sogros queridos Nilton e Nércia por todo o carinho e apoio e minhas cunhadas Nádia e Neucy por serem tão especiais.

Ao meu amor Nilton por toda a inspiração, exemplo e admiração.

A minha mãe maravilhosa Isa por toda a confiança, incentivo, amor e dedicação.

Gratidão!

EPÍGRAFE

“Enquanto a população geral estiver passiva, apática e distraída pelo consumismo ou pelo ódio às minorias, então os que estão no poder podem fazer o que quiserem, e aqueles que sobreviverem estarão lá para contemplar o resultado”.

Noam Chomsky

RESUMO

LIMA, S. R. M. ***Determinação das frações de fósforo no sedimento superficial dos principais rios da cidade de São Roque, SP.*** 2018. 88 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O fósforo é um elemento essencial para todas as formas de vida na Terra, podendo ser introduzido no ambiente aquático através de fontes naturais ou antropogênicas. A avaliação deste elemento em ecossistemas aquáticos é de suma importância, uma vez que ele atua na regulação da produtividade primária. Logo, este trabalho teve por objetivo avaliar a distribuição das diferentes frações do fósforo no sedimento superficial dos rios Aracaí, Carambeí e Guaçu na cidade de São Roque- SP, a fim de avaliar possíveis impactos antrópicos na qualidade das águas. Para tanto, foram realizadas quatro coletas de amostras de sedimentos nos meses de março, maio, julho e setembro de 2017 e avaliaram-se cinco pontos amostrais (A1, C1, G1, G3 e G4) sendo, dois a montante das cabeceiras dos rios Aracaí e Carambeí e três ao longo do rio Guaçu, onde determinaram-se as concentrações de fósforo, juntamente com os parâmetros físico-químicos (umidade, granulometria, pH, e matéria orgânica). Os teores de sedimentos finos e de matéria orgânica foram os principais parâmetros ambientais correlacionados com as frações de fósforo. O método analítico utilizado foi o Protocolo desenvolvido pelo *Standards, Measurements and Testing* (SMT), que fracionou o fósforo dos sedimentos em: total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO), não apatítico (PINA) e apatítico (PIA). Observou-se que as maiores concentrações ocorreram nos sedimentos do ponto G1 da segunda coleta com $1839,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para PT e que os teores de PI foram maiores que os de PO em todas as coletas realizadas.

Palavras-chave: Fracionamento do fósforo; cursos d'água; protocolo SMT.

ABSTRACT

LIMA, S. R. M. ***Determination of phosphorus fractions in the surface sediments of the main rivers of the city of São Roque, SP.*** 2018. 88 p. Dissertation (Master's Degree in Nuclear Technology) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP. São Paulo.

Phosphorus is an essential element for all forms of life on Earth and can be introduced into the aquatic environment through natural or anthropogenic sources. The evaluation of this element in aquatic ecosystems is of paramount importance, since it acts on the regulation of primary productivity. The objective of this work was to evaluate the distribution of the different phosphorus fractions in the surface sediments of the Aracaí, Carambeí and Guaçu rivers in the city of São Roque, SP, in order to evaluate possible anthropogenic impacts on water quality. Four samples of sediments were collected in March, May, July and September of 2017, and five sample points (A1, C1, G1, G3 and G4) were evaluated, two upstream of the river headwaters Aracaí and Carambeí and three along the Guaçu River, where the phosphorus concentration was determined, together with the physical-chemical parameters (humidity, grain size, pH, and organic matter). The levels of fine sediments and organic matter were the main environmental parameters correlated with the phosphorus fractions. The analytical method used was the protocol developed by Standards, Measurements and Testing (SMT), which fractionated phosphorus in: total (PT), inorganic (PI), organic (PO), non-apatite (PINA) and apatite (PIA). It was observed that the highest concentrations occurred in the sediments of the G1 point of the second collection with 1839.6 mg kg⁻¹ for PT and that the contents of PI were higher than those of PO in all collections.

Keywords: Phosphorus fractionation; water courses; SMT protocol.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos pontos e o período de coletas.	43
Tabela 2 – Descrição dos pontos de coleta das amostras de sedimento superficial e respectivas coordenadas geográficas.	43
Tabela 3 – Condições operacionais do sistema (ICP-OES).	52
Tabela 4 – Comprimento de onda, faixa de trabalho e limite de quantificação para a metodologia utilizada na análise de P em sedimentos na fração disponível.	52
Tabela 5 – Distribuição do teor de umidade entre as coletas realizadas.	54
Tabela 6 – Distribuição granulométrica das coletas realizadas.	55
Tabela 7 – Distribuição MO e MI das coletas realizadas.	57
Tabela 8 – Relação de matéria orgânica e OD nos pontos G1, G3 e G4 da coleta 2.	59
Tabela 9 – Distribuição pH das coletas realizadas.	60
Tabela 10 – Relação média de pH do sedimento e pH da água nos pontos estudados.	61
Tabela 11 – Concentrações das frações de fósforo no teste e no material certificado.	62
Tabela 12 – Distribuição das concentrações de frações de fósforo analisadas.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeitos antrópicos sobre o estado trófico das águas.....	22
Figura 2 – Principais estoques e fluxos do ciclo global de fósforo.	25
Figura 3 – Mapa de localização do Município de São Roque.	37
Figura 4 – Mapa de localização hidrográfica da área de estudo e pontos amostrais.....	39
Figura 5 – Sub-bacia Sorocaba Médio Tietê.	40
Figura 6 – Pontos de coleta de amostras de sedimentos.	42
Figura 7 – Precipitação Mensal UGRHI-10 do ano de 2017.	44
Figura 8 – Fluxograma do resumo das frações do fósforo.	47
Figura 9 – Fluxograma para fracionamento de fósforo total em sedimento.	48
Figura 10 – Fluxograma para fracionamento de fósforo orgânico e inorgânico em sedimento.....	49
Figura 11 – Fluxograma para fracionamento do fósforo apatítico e fósforo não apatítico em sedimento.	50
Figura 12 – Spectro Flame M120 E – Spectro.	51
Figura 13 – Teor de Umidade nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.	54
Figura 14 – Granulometria das amostras de sedimentos dos principais rios do município de São Roque.	56
Figura 15 – Teor de matéria orgânica presentes nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.	57
Figura 16 – Teor de matéria inorgânica presentes nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.	58
Figura 17 – Distribuição de pH nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.	61
Figura 18 – Média das concentrações de fósforo do material certificado e do teste de validação em mg kg^{-1}	62
Figura 19 – Média das concentrações de PT nos principais rios do município de São Roque.	63
Figura 20 – Ponto G1 no mês de maio de 2017.....	64
Figura 21 – Ponto A1 no rio Aracaí.	65
Figura 22 – Média das concentrações de PO nos principais rios do município	

de São Roque.	66
Figura 23 – Média das concentrações de PI nos principais rios do município de São Roque.	67
Figura 24 – Média das concentrações de PIA nos principais rios do município de São Roque.	69
Figura 25 – Média das concentrações de PINA nos principais rios do município de São Roque.	70

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional de Águas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ATP	Adenosina Trifosfato
BCR	Material de referência certificado de sedimento
C	Carbono
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIIAGRO	Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DNA	<i>Deoxyribonucleic Acid</i>
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
IET	Índice de Estado Trófico
IRMM	Instituto de Referência Materiais e Medições
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IVA	Índice de Preservação da Vida Aquática
N	Nitrogênio
NBR	Norma Brasileira
P	Fósforo
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
PT	Fósforo Total
PO	Fósforo Orgânico
PI	Fósforo Inorgânico
PIA	Fósforo Inorgânico Apatítico
PINA	Fósforo Inorgânico Não Apatítico
RNA	<i>Ribonucleic Acid</i>
RPM	Rotação Por Minuto
STM	<i>Standards, Measurements and Testing Programme</i>
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>

UGRHI

Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

VGQS

Valores-Guias de Qualidade de Sedimento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVO.....	19
2.1 Objetivo geral.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Poluição e nutrientes	20
3.2 Fósforo em sedimentos	23
3.3 Fracionamento de fósforo no sedimento	26
3.4 Métodos físico-químicos de análise de sedimentos	28
3.4.1 Teor de umidade.....	28
3.4.2 Granulometria	29
3.4.3 Teor de matéria orgânica	30
3.4.4 Potencial hidrogeniônico (pH)	32
3.4.5 Retenção e liberação do fósforo (P) no sedimento	33
3.4.6 Fracionamento do fósforo (P)	34
4 ÁREA DE ESTUDO	36
4.1 UGRHI-10 Sorocaba/médio tietê.....	40
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
5.1 Amostragem.....	42
5.2 Parte experimental.....	44
5.2.1 Infraestrutura e preparo das amostras	44
5.2.2 Determinação do teor de umidade.....	45
5.2.3 Determinação granulométrica	46
5.2.4 Matéria orgânica	46
5.2.5 Potencial hidrogeniônico (pH)	46
5.2.6 Fracionamento de fósforo (P) em sedimentos	47
5.2.7 Determinação do fósforo por espectrometria de emissão com plasma de argônio (ICP-OES).....	50
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
6.1 Teor de umidade.....	53
6.2 Granulometria	55
6.3 Teor de matéria orgânica	56

6.4	pH.....	60
6.5	Fracionamento do fósforo	62
6.5.1	Fracionamento do fósforo total (PT)	63
6.5.2	Fracionamento do fósforo orgânico (PO) e fósforo inorgânico (PI)	65
6.5.3	Fracionamento do fósforo inorgânico apatítico (PIA) e do fósforo inorgânico não apatítico (PINA)	68
7	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
	ANEXO 1 – CERTIFICADO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA BCR - 684	86

1 INTRODUÇÃO

O Planeta Terra possui quase 2/3 de sua superfície cobertos por água, dos quais menos de 1% representa a água contida nos lagos de água doce, rios, no solo e no subterrâneo (HUTCHINSON, 1957; MARGALEF, 1983; ESTEVES, 1998; WETZEL, 2001). Além disso, uma fração ainda menor representa água tratada destinada ao uso doméstico.

Sendo um bem de múltiplos usos a água tem diversos fins como: abastecimento público, dessedentação de animais, geração de energia elétrica, suprimento industrial, dentre outros (BARTH e BARBOSA, 1999). Tem ainda a capacidade de diluir e assimilar esgotos e resíduos, mediante processos físicos, químicos e biológicos, proporcionando sua autodepuração e influenciando seu aspecto qualitativo (CUNHA, 2010).

No Brasil e na maioria dos países em desenvolvimento a maior parte do esgoto bruto (tanto doméstico, industrial como efluentes de sistema de cultivo) é lançado sem tratamento prévio nos cursos d'água (MACEDO e SIPAUBA-TAVARES, 2005). Problemas decorrentes da urbanização como o aumento da densidade populacional, das construções e da cobertura asfáltica, poderão incidir sobre a quantidade e qualidade das águas (TUCCI, 2008).

Para NETO e FERREIRA, (2007) os esgotos domésticos e as águas residuárias advindos da pecuária também contribuem para a poluição hídrica com elevadas cargas orgânicas, as indústrias contribuem com inúmeros compostos sintéticos e elementos químicos potencialmente tóxicos e as atividades agrícolas com a contaminação por pesticidas e fertilizantes ricos em sais minerais. Esses fatores associados às atividades humanas têm se despontado como os maiores responsáveis pela poluição hídrica, tornando os rios ao longo dos anos depositários de rejeitos e resíduos de diversas formas (BARRETO et al. 2013).

O termo qualidade da água é usado para identificar as características desejadas de acordo com seus múltiplos usos (BARRETO et

al. 2013). Relaciona-se às suas características físicas, químicas e biológicas com diversas informações técnicas e parâmetros, permitindo avaliar suas condições e a possibilidade de sua utilização (QUEVEDO, 2009).

A avaliação da qualidade da água pode ser determinada por meio de parâmetros físico-químicos consagrados. Alguns destes parâmetros são a demanda química de oxigênio (DQO), o nitrogênio total, fósforo total (PT), potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos (STD) e temperatura.

O Índice de Qualidade das Águas (IQA) é utilizado pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) desde 1975, servindo de informação básica de qualidade de água para o público em geral e para o gerenciamento ambiental das 22 Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (CETESB, 2017). Outro índice importante é o Índice de Preservação da Vida Aquática (IVA), que visa a proteção da vida aquática incorporando variáveis mais representativas, especialmente a toxicidade e a eutrofização com o Índice de Estado Trófico (IET). Este índice estabelece níveis de trofia em relação à concentração de fósforo total, à clorofila e ao disco de Secchi, possibilitando a classificação das águas em classes tróficas (LIMA et al. 2007). Sendo o fósforo total o mais importante dentre as variáveis estabelecidas para cálculo do IET, visto que este nutriente é, na maioria das vezes, o fator limitante para a produção primária (LAMPARELLI, 2004).

BARRETO et al. (2013) afirmam que o nitrogênio (N) e fósforo (P) presentes nos rios e lagos são nutrientes de grande importância para a cadeia alimentar, entretanto, quando descarregados em altas concentrações em águas superficiais e associados às boas condições de luminosidade provocam o enriquecimento do meio, fenômeno este denominado de eutrofização.

Para FIGUEIRÊDO et al. (2007) a eutrofização das águas significa seu enriquecimento por nutrientes levando ao crescimento excessivo das plantas aquáticas, com consequente desequilíbrio do ecossistema aquático. Para TUNDISI, (2003) grandes aportes de matéria orgânica e poluentes têm sido relatados como principais responsáveis pela eutrofização de grande variedade de ambientes aquáticos, gerando

preocupação crescente com alto grau de poluição em que se encontram hoje os rios e ambientes de água doce.

A eutrofização é reconhecida atualmente como um dos problemas mais importantes referentes à qualidade de água. Dentre os fatores que influenciam esse processo além das concentrações de fósforo e nitrogênio, também podem ser citados a velocidade da água, a vazão, a profundidade do curso de água, a temperatura, entre outros (LAMPARELLI, 2004). Também podem influenciar parâmetros físicos da água como: sabor, odor, turbidez e cor da água, além de contribuir para a redução do OD, mortalidade de peixes e outras espécies aquáticas provocando crescimento excessivo de plantas aquáticas e comprometendo as condições mínimas para o lazer na água (SMITH e SCHINDLER, 2009).

O fósforo na natureza se encontra quase unicamente na forma de fosfato que pode ser classificado como ortofosfato (forma iônica, representada por PO_4^{3-} , sendo mais comum em águas naturais os íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}), fosfatos condensados (polifosfatos) e fosfatos organicamente ligados (APHA, 1995).

O fosfato presente em ecossistemas aquáticos continentais tem origem em fontes naturais e artificiais (ESTEVES, 1998). Sua fonte básica, dentre as fontes naturais, são as rochas fosfatadas da bacia de drenagem. Para MANSOR, (2005) as principais fontes artificiais de fosfato nos ecossistemas aquáticos são constituídas por esgotos domésticos que possuem detergentes, os esgotos industriais com fosfatos que são extensivamente usados no tratamento de água destinada a caldeiras, fosfatos orgânicos presentes nas excreções humanas e restos de alimentos e fertilizantes quando se trata de áreas agrícolas. Segundo a autora, este último possui papel relevante na deterioração hídrica ao contribuir de forma intermediária para o aumento da carga de fósforo, aumento da concentração de algas e do assoreamento.

De acordo com MARINS et al. (2007) os materiais fosfatados ao serem carregados pelos rios, podem permanecer em meio aquoso ou serem depositados nos sedimentos sob diferentes formas, descrevendo de forma integrada os processos antrópicos que influenciam as bacias hidrográficas e, possivelmente processos naturais que caracterizam a hidrogeoquímica local,

visto que interfere nos processos biogeoquímicos predominantes e na sedimentação de materiais.

PROTAZIO et al. (2004) afirmam que muitos são os estudos relacionados às formas de fósforo nos sedimentos aquáticos, porém a maioria contempla somente a determinação do fósforo total. A fim de compreender melhor os processos biogeoquímicos que controlam os níveis de fósforo biodisponíveis no ambiente procura-se conhecer as frações em que este elemento se encontra no leito sedimentar. Logo, a partição geoquímica da fração total nas formas orgânica e inorgânica como também o detalhamento de tais frações, proporciona uma noção mais completa da dinâmica do elemento no sedimento (RUTTENBERG, 2005).

Devido a capacidade dos sedimentos em estocar contaminantes e os riscos que estes trazem ao ambiente e aos organismos que vivem em contato direto, este compartimento representa um grande risco para a biota. Neste intento, os Valores-Guias de Qualidade de Sedimento – VGQS têm sido usados para avaliar o risco de contaminação de sedimentos (SILVERIO, 2003).

Os VGQS são determinados segundo os valores guias estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* – CCME (CCME, 1999). Suas diretrizes são baseadas em concentrações numéricas estabelecidas com o intuito de proteger a biota aquática, e todos envolvidos com o ciclo de vida aquático durante indefinido período de tempo de exposição a substâncias associadas ao sedimento (CCME, 1999). São representados por dois valores: *Threshold Effect Level* – TEL (nível de efeito limiar) e o *Probable Effect Level* – PEL (efeito provável).

O TEL indica que concentrações que estão abaixo do limite estabelecido, podendo não desenvolver efeitos adversos para os organismos expostos. O PEL representa a concentração que quando acima, poderá ocorrer efeito adverso aos organismos expostos. Entre os valores TEL e PEL existe uma zona de transição na qual efeitos biológicos de toxicidade são incertos (CETESB, 2015).

A legislação em vigência no Brasil que é Resolução do CONAMA nº 454 de 2012, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob

jurisdição nacional, onde os valores TEL e PEL passam a corresponder ao Nível 1 e Nível 2 nesta, que recomenda como valor alerta para fósforo total a concentração de 2000 mg kg^{-1} (CONAMA, 2012).

O Decreto nº 8.468/76 é outra legislação importante no que diz respeito aos processos que interferem na qualidade das águas, ele dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente, e classifica as águas interiores do Estado de São Paulo em função de seus fins e qualidade, onde cada classe é estabelecida por um padrão de qualidade, determinando limites restritivos de alguns parâmetros que podem ser verificados no corpo d'água.

Tendo em vista que o fósforo apresenta-se como um fator determinante para a qualidade da água, se faz necessário o estudo do fracionamento do fósforo em sedimento que é definido operacionalmente e tem como foco a eutrofização dos corpos d'água, a fim de avaliar seus riscos. Portanto, os conhecimentos dos processos que afetam a qualidade da água e sua interferência poderão auxiliar na implementação de políticas públicas que garantam sua qualidade e sustentabilidade.

Nesse contexto, a cidade de São Roque, no interior do estado de São Paulo, possui rios, nascentes e represas de grande importância para toda região. Seu relevo apresenta características susceptíveis à erosão, que favorece os processos de assoreamento nos rios, que tem como agravante ocupação humana irregular (MORAIS et al. 2015). Os rios Guaçu, Carambeí e Aracaí compõem os principais corpos d'água da cidade, são pertencentes a UGHRI-10 e se caracterizam como os principais receptores de águas pluviais e de efluentes sem nenhum tratamento.

Considerando a importância destes cursos d'água para a região é crítico o estabelecimento de propostas a fim avaliar a qualidade de suas águas, pois o principal corpo hídrico a ser estudado o rio Guaçu, enquadra-se na classe 2, onde o lançamento de efluentes mesmo que tratados não podem ser lançados em suas águas (SÃO PAULO, 1976). Sendo assim, se faz necessário analisar diversos parâmetros que possam indicar a qualidade das águas dos rios de São Roque a fim de conhecer a situação atual.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo avaliar a distribuição das diferentes frações do fósforo nos sedimentos superficiais dos rios Aracaí, Carambeí e Guaçu no Município de São Roque - SP, a fim de avaliar possíveis impactos antrópicos na qualidade das águas.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar os parâmetros físico-químicos nos 5 pontos amostrais estabelecidos;
- Quantificar as concentrações de fósforo nos sedimentos das amostras coletadas de acordo com o protocolo de extração química sequencial da comissão europeia *SMT (Standards, Measurements and Testing)*;
- Determinar o fracionamento do fósforo orgânico e inorgânico nos sedimentos superficiais a fim avaliar possíveis diferenças na área de estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluição e nutrientes

Conforme previsto na Lei Nº 6.938 de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente no Art 3º, inciso III, entende-se por:

“poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos;”

Para NASS, (2002) a poluição é uma alteração na relação entre os seres vivos provocada pelo ser humano que prejudique, direta ou indiretamente, a vida ou bem-estar com danos aos recursos naturais como a água e o solo. ODUM, (2004) reitera que a poluição consiste em uma alteração indesejável das características físicas, químicas ou biológicas do ar, do solo e da água podendo afetar prejudicialmente a vida do homem ou a de espécies desejáveis.

VON SPERLING, (1996) refere-se a poluição das águas a adição de substâncias ou formas de energia que de forma direta ou indireta possa alterar a natureza do corpo d'água vindo a prejudicar os legítimos usos que dele são feitos. E que um poluente pode atingir um corpo d'água por meio da poluição pontual e da poluição difusa.

A poluição ocorre de forma pontual quando os poluentes atingem a água de forma concentrada no espaço, a exemplo do caso das tubulações emissárias de esgotos domésticos e industriais. Já quando ocorre de forma difusa essas cargas poluidoras adentram-se no rio sendo distribuídas ao

longo de sua extensão sendo mais difíceis de controlar, a exemplo das águas de escoamento superficial ou de infiltração (VON SPERLING, 1996).

Segundo PAULA FILHO et al. (2012) o aporte de poluentes comprometem a qualidade ambiental, ocasionando efeitos deletérios aos corpos hídricos. Logo, o enriquecimento das águas superficiais com fósforo e nitrogênio através de fontes pontuais e difusas pode conduzir a um desequilíbrio entre produção e consumo de biomassa, gerando condições prejudiciais ao corpo aquático (NUNES, 2013). Podendo conduzir os sistemas aquáticos ao estado de eutrofização.

De acordo com MANSOR, (2005) o fósforo e nitrogênio são tidos como macronutrientes para os processos biológicos por serem, após o carbono, os elementos exigidos em maior quantidade pelas células vivas. Sugere ainda que quando descarregados em águas superficiais esses nutrientes provocam o enriquecimento do meio tornando-o mais fértil e possibilitando o florescimento muito intenso de comunidades fitoplanctônicas, num processo denominado eutrofização.

O grupo principal de elementos essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos organismos bentônicos é composto pelo nitrogênio, carbono e o fósforo, no entanto o controle é atribuído ao fósforo, visto que este elemento não pode ser suprido através de trocas gasosas com a atmosfera, diferentemente do nitrogênio e do carbono (MCDOWELL; SHARPLEY, 2003).

SMITH e SCHINDLER, (2009) explicam que a palavra eutrófico significa rico em nutrientes e eutrofização ou eutroficação vem do grego eu, “bem” e trophein “nutrir” ou seja: bem nutrido. Nesse contexto, a eutrofização é definida pela Resolução do CONAMA nº 454 (2012) como:

“processo natural de enriquecimento por nitrogênio e fósforo em lagos, represas, rios ou estuários e, conseqüentemente, da produção orgânica; nos casos onde houver impactos ambientais decorrentes de processos antrópicos, há uma aceleração significativa do processo natural, com prejuízos à beleza cênica, à qualidade ambiental e à biota aquática” (BRASIL, 2012, art. 2º).

Baseado em VON SPERLING, (1996) existe uma pequena

quantidade de fósforo presente no sistema que se originou naturalmente de rochas ou plantas mortas, no entanto quando esse ambiente é modificado para o uso da agricultura há um aumento da carga de nutrientes, principalmente do fósforo e do nitrogênio, devido à introdução de fertilizantes que possuem esses elementos em sua composição.

Devido a modificação do ambiente natural, percebe-se aumento as concentrações de algas e o assoreamento no leito do corpo aquático levando ao desaparecimento das florestas ribeirinhas (LIMA, 2010). O ambiente passa a ser urbanizado, as matas ciliares desaparecem, favorecendo o assoreamento e com isso o aumento da concentração de algas e macrófitas se torna mais acelerado. Esse processo está representado na Figura 1.

Figura 1 – Efeitos antrópicos sobre o estado trófico das águas.

Fonte: LIMA, (2010).

A importância da avaliação do fósforo presente em ecossistemas aquáticos para a estimativa da produtividade primária é indiscutível, uma vez que ele é na maioria dos ambientes, o fator limitante a este processo. Em outras palavras, o fósforo disponível é um dos fatores mais importantes na regulação da produtividade do sistema (LAMPARELLI, 2004).

A legislação brasileira (CONAMA, 1986) e a americana (USEPA, 1971) estabelecem como critério para o controle da eutrofização das águas superficiais que o teor de fósforo total não pode exceder a $0,025 \text{ mg L}^{-1}$. No meio científico, têm-se utilizado o valor de $0,020 \text{ mg L}^{-1}$ como nível crítico (CORRELL, 1998). Segundo este autor, a concentração da fração total

passou a ser adotada como referência dada dificuldade de estabelecer com precisão qual a concentração crítica de fósforo dissolvido na água.

Os sedimentos depositados nos corpos d'água são também grandes transportadores de pesticidas, resíduos orgânicos, nutrientes e organismos patogênicos, que quando em excesso, provocam alterações nos ecossistemas aquáticos levando a redução da qualidade da água (ESTEVES, 1998). No meio aquático, estes pesticidas acabam permanecendo no sedimento associados a vários componentes, como argilas minerais e matéria orgânica, sendo que os organismos que habitam os ecossistemas aquáticos são componentes ativos capazes de interferir ou alterar o equilíbrio químico existente no sistema (VAZ e LIMA, 2003).

Dessa maneira, a dinâmica do fósforo em rios também está relacionada ao armazenamento deste elemento nos sedimentos depositados nesses ambientes. Facilitando a dessorção do fósforo pela ressuspensão dos sedimentos devido à turbulência da água (PRADA e OLIVEIRA, 2006).

3.2 Fósforo em sedimentos

Os sedimentos são sólidos suspensos ou depositados que atuam como principal componente de uma matriz, que foi ou é susceptível ao transporte pelas águas (SMITH e HUCK, 1999). São formados pelos elementos depositados no fundo dos corpos hídricos originários de fontes alóctones, como a erosão dos solos e o carreamento de partículas originárias da poluição difusas e fontes autóctones, cujos sedimentos são gerados no próprio corpo hídrico resultante do crescimento, metabolismo e morte de animais e vegetais aquáticos que se depositam (DiTORO, 2001).

Para BERBEL, (2008) os sedimentos representam um compartimento relevante no sistema aquático, refletindo processos que ocorrem na coluna d'água. Também possuem participação ativa nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes e de elementos traços, atuam nos processos de remobilização, retenção e na biodisponibilidade desses elementos, além de atuar na oxidação da matéria orgânica e nos processos de adsorção.

Além disso, a autora afirma que os sedimentos constituem uma matriz capaz de estocar nutrientes e outros contaminantes (compostos

orgânicos e metais), disponibilizando-os por meio dos processos biogeoquímicos para a biota e/ou coluna d'água, registrando também os processos que ocorrem em um sistema através dos anos, sendo cada vez mais usados na avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos (BERBEL, 2008).

Para BOERS et al. (1998) a retenção de nutrientes em ecossistemas aquáticos se inicia com a deposição de compostos em forma de partículas no sedimento. Entre esses compostos encontrados no sedimento está o fósforo, um elemento não metálico que devido à sua reatividade não é encontrado livre na natureza, porém forma parte de numerosos minerais estando presente em mais de 300 tipos diferentes.

É um elemento essencial para todas as formas de vida na Terra. Sua importância é dada devido sua participação em processos fisiológicos fundamentais e no metabolismo dos seres vivos; compondo o material genético (DNA, RNA), participando da produção de energia (ATP) e do suporte estrutural de organismos providos de membranas (fosfolípidios) e ossos (biomineral-hidroxiapatita) (RUTTENBERG, 2005).

De acordo com CAZATI, (2010) o fósforo tem uma abundância aproximada de 0,12% na crosta terrestre, mas quase todo fósforo na Terra se encontra na forma de minerais, sendo a apatita o mineral fosfatado mais abundante na crosta terrestre, correspondendo a mais de 95% de todo o elemento da crosta.

Apesar de ser um elemento abundante, o fósforo nunca é encontrado em estado livre na natureza (RIVERA, 2003). Ocorrendo principalmente sob a forma de fosfatos como: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , ligados a um cátion em compostos inorgânicos insolúveis como, fosfato de cálcio simples $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fosfato de alumínio AlPO_4 , fosfato férrico FePO_4 , e o fosfato misto, $(\text{CaF}_2)_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, denominado apatita, ou como componente de moléculas orgânicas (SAWYER et al. 1994).

A introdução do fósforo no meio ambiente se dá através de fontes naturais ou antropogênicas, tanto pontuais como difusas. Dentre as fontes naturais, a fonte básica de fosfato são as rochas da bacia de drenagem. Outros aporte de fosfato são: material particulado presente na atmosfera e o fosfato resultante da decomposição de organismos de origem alóctone

(RIVERA, 2003). As fontes artificiais de fosfato mais importantes são: esgotos domésticos e industrial e material particulado de origem industrial contido na atmosfera (SILVA, 1997).

Sob a ação de intemperismo, o fosfato liberado pela rocha é carregado pelas águas de escoamento superficial e atinge os diferentes ecossistemas aquáticos (MANSOR, 2005).

A Figura 2 mostra o ciclo do fósforo no qual ocorrem dois processos: deposição e liberação do fósforo no sedimento.

Figura 2 – Principais estoques e fluxos do ciclo global de fósforo.

Fonte: <http://www.profpcc.com.br/ciclo_fosforo>.

O fósforo presente no substrato, solos e sedimentos, não está diretamente disponível para os organismos. A conversão de formas não-disponíveis para ortofosfato dissolvido o qual pode ser diretamente assimilado, ocorre através de reações geoquímicas e bioquímicas em vários estágios do ciclo global do elemento (CAZATI, 2010).

Para NUNES, (2013) a dinâmica da disponibilidade de fósforo na água ocorre em função dos processos físico-químicos de adsorção e dessorção, que controlam as transformações do elemento particulado dos sedimentos no fósforo solúvel e vice-versa. A composição mineral do meio

influi fortemente na capacidade dos sedimentos de absorver e reter o fosfato. A presença de íons ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos, carbonatos, além do pH e das condições de oxi-redução no meio, interferem na precipitação e imobilização dos fosfatos no ambiente aquático (JESUS, 2013). Os íons do elemento ferro exercem o papel mais importante. A ação dos íons de ferro depende do seu estado de oxidação, que depende da concentração de oxigênio e do pH do meio (RIVERA, 2003).

FRAZEN, (2009) afirma que as condições de pH, normalmente, verificadas em águas naturais se situam em torno da neutralidade e tendem a ser ligeiramente ácidas, favorecendo a formação de complexos entre PO_4^{3-} e Fe^{3+} ou Al^{3+} . Além disso, a autora considera que a precipitação desses elementos e a adsorção de PO_4^{3-} em polifosfatos, em óxidos e hidróxidos provavelmente constituem os principais mecanismos responsáveis pela retenção de fósforo nos sedimentos.

Já a liberação do íon fosfato para a coluna d'água ocorre mais facilmente em condições de baixas concentrações de oxigênio, principalmente em anaerobiose, frequentemente observada em valores de potencial de oxi-redução muito negativos. Estas características são, frequentemente, encontradas na parte inferior da coluna d'água especialmente quando esta se encontra estratificada termicamente e o íon ferro encontra-se na forma reduzida (Fe^{2+} , ferroso). Nestas condições não ocorre precipitação de fosfato pelo ferro que permanece, portanto, solúvel (ESTEVES, 1998).

3.3 Fracionamento de fósforo no sedimento

O fósforo pode ser encontrado no sedimento sob várias formas, o que determina sua dinâmica na interface água e sedimento. Estas espécies podem ser agrupadas em frações que se distribuem no sedimento, modificando sua importância ambiental (ANDRADE, 2010). Esse procedimento chamado de fracionamento, busca efetuar a classificação das espécies de fósforo de acordo com as características físicas (tamanho, solubilidade), biológicas (biodisponibilidade) e principalmente as químicas (energia de ligação e reatividade).

São inúmeros os protocolos propostos para extrações químicas sequenciais no fracionamento do fósforo. No entanto, a Comissão Europeia, através do *Standards, Measurements and Testing Programme* (SMT), estabeleceu um protocolo fixado em cinco frações operacionais: fósforo inorgânico (PI); fósforo orgânico (PO), fósforo total (PT), fósforo inorgânico não-apatítico (PINA), ligado a óxidos Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Manganês (Mn); e fósforo apatítico (PIA), associado ao Cálcio (Ca), a fim de harmonizar os métodos de fracionamento. Dentre estes, as frações PINA e PO são consideradas lábeis (PARDO, et al. 2003).

Segundo CANUTO, (2013) os métodos propostos para a extração química das diferentes espécies de fósforo baseiam-se operacionalmente na reatividade da fração que se deseja extrair (espécie alvo) com relação à solução extratora conhecida, ou seja, certos reagentes podem, preferencialmente, extrair formas discretas desse elemento associadas a um determinado material geológico. Portanto, converter as formas de fósforo que interessam a fim de determinar na forma de ortofosfato dissolvido se faz necessário (MARINS et al. 2007; SILVA e TOLEDO, 1997).

A determinação da concentração total do fósforo nos sedimentos não oferece maiores detalhes sobre os processos biogeoquímicos que envolvem a deposição do elemento. Logo, a participação geoquímica da fração total em inorgânica e orgânica, bem como a percentagem destas frações oferece um perfil mais completo da dinâmica do elemento no ecossistema sedimentar (NUNES, 2013).

Para NUNES, (2013) fração orgânica é a forma de fosfato que está vinculada ao tecido animal ou vegetal (fosfatos ligados organicamente), formado principalmente por processos biológicos. Logo, dejetos de animais, esgotos domésticos e restos de alimentos contribuem para o acúmulo de PO no meio aquático.

O fósforo de origem antrópica pode ser encontrado principalmente nas formas inorgânicas quando se têm sistemas com predomínio de agricultura, devido ao uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos, ou pelas emissões de efluentes urbanos que contêm polifosfatos dos produtos de limpeza e esgotamentos sanitários não tratados. Com isso, a quantidade de fósforo adicionada pode ultrapassar a capacidade de

adsorção dos solos, e resultar no seu transporte para águas superficiais e subterrâneas, com alto risco de eutrofização (ADELI et al. 2003).

De acordo com PAULA FILHO, (2004) o fósforo encontra-se na fração inorgânica ligado aos óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, associado ao cálcio e material orgânico. O somatório destas fases gera o PT. Estas frações podem ser liberadas dos sedimentos para a coluna de água. No entanto, o estoque total de fósforo em um determinado sedimento não responde diretamente pela capacidade do mesmo apresentar risco ambiental, pois existe a fração apatítica que é relativamente estável e, portanto, indisponível para a coluna d'água podendo contribuir para geração de biomassa (BACON, DAVIDSON, 2008).

3.4 Métodos físico-químicos de análise de sedimentos

3.4.1 Teor de umidade

De acordo com ANTUNES et al. (2008) a capacidade de um sedimento armazenar água depende de vários fatores, tais como sua textura, tipo de argila, estrutura e conteúdo de matéria orgânica. Sedimentos arenosos e com pouco húmus têm menor capacidade de armazenar água disponível do que os argilosos ou de textura média, ricos em húmus.

Para PAIXÃO, (2003) os solos/sedimentos inconsolidados possuem poros de variadas formas e dimensões que lhes condicionam um comportamento peculiar. A autora afirma que a fração argila determina o comportamento físico decisivamente (diâmetros menores que 0,002 mm) pois, possui a maior área específica - área por unidade de massa - e, por isso, é a fração mais ativa nos processos físico-químicos. Sendo responsáveis pelos processos de expansão e contração do solo/sedimento quando absorve ou perde água. As areias que possuem diâmetros de 0,05 mm a 2,0 mm, têm áreas específicas relativamente pequenas e, conseqüentemente, não mostram grande atividade físico-química. São importantes na macroporosidade (material bem agregado que apresenta uma boa quantidade de poros de tamanho relativamente grande) do meio onde predominam fenômenos capilares, quando o solo/sedimento encontra-se próximo da saturação (PAIXÃO, 2003).

Devido ao fato de a água ter ação solvente, diversas espécies químicas se encontram dissolvidas na água intersticial dos sedimentos, o que faz com que essa solução funcione como meio e como rota principal pelos quais a toxicidade de um contaminante se manifesta em um organismo aquático, tendo em vista que, em solução, as espécies contaminantes são biodisponíveis (MOZETO, 2006).

3.4.2 Granulometria

A análise granulométrica visa à quantificação do percentual de partículas de determinados tamanhos pela massa, volume ou número de partículas do material a ser analisado. Esse tipo de análise desempenha um papel importante em estudos de transporte de sedimentos, estudos geotécnicos, entre outros (PERCIVAL e LINDSAY, 1997).

De acordo com a CETESB, (2009) a granulometria quantificada em todas as amostras de sedimento está intimamente relacionada à avaliação das características mineralógicas que compõe essa matriz limnológica, de forma a se verificar a presença de areia, silte e argila. Em que, uma maior quantidade de sedimentos finos, representados por elevadas quantidades de silte e argila e menor de areia, podem configurar uma significativa possibilidade de se encontrar contaminantes que possibilitam verificar a qualidade do sedimento presente naquele corpo hídrico. Dependendo dos objetivos a serem alcançados num determinado aspecto temporal/espacial, a amostragem em uma camada de sedimento com suas várias composições granulométricas, permitem verificar contaminações de origem recente ou pretérita (CETESB, 2009).

Para SOLAMONS E FÖRSTNER, (1984) quando comparados a fração areia, os sedimentos finos apresentam alta afinidade com os metais, visto que as argilas apresentam uma maior área superficial, favorecendo os fenômenos de adsorção.

A análise granulométrica de partículas sedimentares corresponde a avaliação de forma conjunta na determinação do tamanho e na frequência com que estas ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (LIMA e LUZ, 2001). A análise das dimensões dessas partículas permite

ainda, inferir indicações sobre a proveniência (disponibilidade de determinados tipos de partículas e as rochas que lhes deram origem), o transporte e sobre os ambientes deposicionais (DIAS, 2004).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/NBR 6502/95) classifica essas frações segundo os diâmetros das referidas partículas como:

Areia – partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm.

Silte – É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.

Argila – solo de graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm.

Logo, em estudos ambientais torna-se importante conhecer a distribuição e as características das diversas frações granulométricas dos sedimentos, além do teor de matéria orgânica para relacioná-los com as concentrações e disponibilidades dos contaminantes.

3.4.3 Teor de matéria orgânica

Pesquisadores em diversos campos de atividade científica (águas, solos, sedimentos) têm dado atenção a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais (BELÓ, 2008). Essa determinação é importante, devido residir no fato de que a interpretação da ocorrência de matéria orgânica nesses ambientes representa efetiva contribuição sobre origem, natureza e destino final dessa matéria no ambiente a ser considerado.

As principais fontes naturais de matéria orgânica para os corpos hídricos são os produtores primários (fonte autóctone), produzida *in situ* e material terrestre oriundo da bacia de drenagem (fonte alóctone), que entra no sistema hídrico através de processos tais como escoamento superficial, erosão e lixiviação (MASH et al. 2004).

Para CUNHA e FERREIRA, (2006) a principal forma de introdução da matéria orgânica nos corpos hídricos é por meio do lançamento de esgoto doméstico, que também pode estar presente em

alguns efluentes industriais ou até mesmo naturalmente, como parte dos ciclos biogeoquímicos. É formada por compostos de proteína, carboidratos, gordura, óleos, ureia, surfactantes, fenóis, pesticidas e outros componentes em menor quantidade (VON SPERLING, 1996).

Quando associada aos sedimentos, a matéria orgânica pode apresentar diferentes fontes. Sua origem pode estar relacionada a fontes naturais ou antrópicas exógenas ou produzida *in situ* pela decomposição e acumulação de organismos oceânicos (CARVALHO et al. 2005).

Em grande quantidade, esse material pode causar o aumento do número de microrganismos e, conseqüentemente, o consumo excessivo do oxigênio dissolvido (OD) nos processos metabólicos de utilização e estabilização da matéria orgânica (CUNHA e FERREIRA, 2006).

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) significa a quantidade de OD necessária para a decomposição da matéria orgânica. Logo, a DBO é um indicativo da quantidade de oxigênio molecular requerida pelas bactérias para a decomposição da matéria orgânica presente na água (ANDRADE, 2010). Os valores de pH também apresentam um bom indicativo, no entanto variam muito de um ambiente para outro, mas rios ou lagos apresentam-se ácidos quando recebem grande quantidade de matéria orgânica (NUNES, 2013).

De acordo com STEHFEST, (1973) um dos mais importantes processos do fenômeno da autodepuração é a decomposição da matéria orgânica por microorganismos aeróbios. Esse processo é responsável pela diminuição das concentrações de OD na água devido à respiração dos microorganismos, que por sua vez decompõem essa matéria orgânica. O processo de decomposição da matéria orgânica consome oxigênio, alterando as condições redox do sistema, com possível impacto sobre a biota desse substrato, assim como dos organismos presentes em toda a coluna d'água (PEREIRA et al. 2006).

A decomposição da matéria orgânica associada aos sedimentos provoca modificações que influenciam no ciclo biogeoquímico de vários elementos, determinando a forma na qual os mesmos encontram-se ali presentes. Essas modificações consistem de reações diagenéticas capazes

de produzir decomposição de matéria orgânica reduzida, material húmico e quelação de metais (BERNER e BERNER, 1996).

Os valores de resíduos principalmente os voláteis, permitem quantificar a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento direcionando a uma análise de origem desse material, sendo que em baixas quantidades estariam relacionadas a fontes autóctones, enquanto que em elevadas quantidades possivelmente tenham origem alóctones, oriundo, principalmente, de fontes de descarga de efluentes ricos em matéria orgânica, como esgoto doméstico *in natura* (CETESB, 2009).

Para CETESB, (2009) elevados valores de matéria orgânica acumulada no sedimento e consequente liberação de nutrientes advindos de processos aeróbios e anaeróbios de populações de bactérias agindo predominantemente como decompositoras, podem modificar a sua qualidade sob o ponto de vista biológico e biogeoquímico, podendo alterar os ciclos biogeoquímicos de elementos como: ferro, manganês, nitrogênio, enxofre, fósforo e carbono.

Estudos sobre a composição orgânica de sedimentos recentes são importantes não somente para a avaliação do aporte e qualidade da matéria orgânica, como também para o monitoramento ambiental (ALEXANDRE et al. 2006). Em geral, sedimentos contêm teores de matéria orgânica que podem variar de 1 a 8 %. Porém, já são considerados enriquecidos de matéria orgânica quando apresentam valores acima de 0,5 % (GOMES e AZEVEDO, 2003).

Além disso, parte da matéria orgânica sedimentar está associada as frações mais finas do sedimento, como o silte e a argila, bem como às maiores concentrações dos contaminantes presentes no sedimento, uma vez que esta fração possui maior razão área superficial/tamanho do grão encontrando-se comumente uma boa correlação entre estes parâmetros (CURTIS et al.1986).

3.4.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) é a medida da concentração de íons de hidrogênio na água em escala antilogarítmica, refletindo os níveis de

acidez ou alcalinidade da água. A escala varia de 1 a 14, onde valores de pH em torno de 7 são considerados neutros, menores ácidos e maiores alcalinos. Águas com pH muito ácidos ou alcalinos são impróprias para o abastecimento humano, além de tornarem os ecossistemas aquáticos inóspitos à biota aquática local, principalmente para os organismos mais sensíveis (FEITOSA et al. 2008).

Os valores de pH estão relacionados a fatores naturais, como dissolução de rochas, absorção de gases atmosféricos, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese, além de fatores antropogênicos pelo despejo de esgotos domésticos e industriais, devido à oxidação da matéria orgânica e à lavagem ácida de tanques, respectivamente (VON SPERLING, 1996).

De acordo com JESUS, (2013) de um ambiente para outro os valores variam muito, pois rios ou lagos que recebem grande quantidade de matéria orgânica geralmente apresentam-se ácidos. Já os que possuem carbonatos ou bicarbonatos dissolvidos em suas águas são ligeiramente alcalinos.

Para LIMA, (2010) um pH muito ácido ou muito alcalino está associado à presença de despejos industriais em corpos aquáticos. Em ambientes de pH elevado, o cálcio pode ter papel mais importante que ferro, alumínio e manganês. Neste caso o íon fosfato é precipitado como fosfato de cálcio ou adsorvido a cristais de carbonato de cálcio (RIVERA, 2003).

Além disso, as condições de pH normalmente verificadas em águas naturais constituem os principais mecanismos imobilização e liberação do fósforo na interface água/sedimento (SCHAEFER, 2015).

3.4.5 Retenção e liberação do fósforo (P) no sedimento

A dinâmica da disponibilidade de P inorgânico na água ocorre em função dos processos físico-químicos de adsorção e dessorção, os quais controlam as transformações do fósforo particulado dos sedimentos em solúvel e vice-versa (CORRELL, 1998).

De acordo com (SCHAEFER, 2015), três fatores são cruciais para retenção do fósforo no sedimento: (a) velocidade de deposição; (b) transformação dos compostos fosfatados na camada superficial do

sedimento e, (c) imobilização de compostos de fósforo nas camadas mais profundas do sedimento.

A presença de íons ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos, carbonatos, bem como o pH e as condições de oxi-redução no meio, interferem na precipitação e imobilização dos fosfatos no ambiente aquático (ESTEVES, 1998). Logo, a textura mineral do meio pode influenciar fortemente a capacidade dos sedimentos de absorver e reter o fosfato.

MELO E ALLEONI (2009) sugerem que as condições de pH normalmente verificadas em águas naturais situam-se em torno da neutralidade e tendem a ser ligeiramente ácidas, o que pode favorecer a formação de complexos entre PO_4^{3-} e Fe^{3+} ou Al^{3+} . Os autores consideram ainda que a precipitação de PO_4^{3-} de Fe^{3+} e Al^{3+} e a adsorção de PO_4^{3-} em polifosfatos em óxidos e hidróxidos provavelmente constituem os principais mecanismos responsáveis pela retenção de fósforo nos sedimentos.

RIVERA, (2003) afirma que o papel mais importante da mobilização do P é exercido pelos íons do elemento Fe (Fe^{3+} / Fe^{2+}). A liberação do íon fosfato do sedimento depende do estado de oxidação desses íons. Os íons de Fe^{3+} possuem grande capacidade em formar hidróxidos insolúveis, que por sua vez imobilizam íons fosfatos, enquanto os íons Fe^{2+} não formam hidróxidos insolúveis e permanecem em solução (NUNES, 2013).

3.4.6 Fracionamento do fósforo (P)

O P é principalmente transportado nas frações dissolvidas e particuladas, bem como formas orgânicas (compostos orgânicos fosfatases, fosfolipídios, etc.) adsorvidos a agregados orgânicos e a organismos vivos e inorgânicas (predominantemente íons ortofosfatos, FeHPO_4^+ , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$) adsorvidos a agregados inorgânicos e aos minerais, como apatita (CHESTER, 1990).

O sedimento constitui um compartimento de suma importância na avaliação da intensidade e formas de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos, pois realizam constantes trocas de nutrientes e outras substâncias poluentes ou não com a coluna d'água

(FORSTNER,1989).

Logo o fracionamento químico do fósforo em sedimentos fornece informações sobre o comportamento geoquímico e a disponibilidade biológica deste nutriente, portanto, é importante a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado, para avaliar o potencial deste compartimento em liberar fósforo para a fase aquosa (PROTAZIO et al. 2004).

4 ÁREA DE ESTUDO

A cidade de São Roque foi fundada em 16 de Agosto de 1657, pelo capitão paulista Pedro Vaz de Barros, que pertenceu a uma velha linhagem de bandeirantes, e também era conhecido como Vaz Guaçu, que resolveu batizar suas terras com o nome do santo de devoção. A povoação teve início numa fazenda utilizando-se de mão de obra indígena no cultivo de trigais e vinhedos às margens dos ribeirões Carambeí e Aracaí (PREFEITURA DA ESTÂNCIA TURÍSTICA DE SÃO ROQUE, 2018).

Situada a aproximadamente 60 km da capital São Paulo, localiza-se em ponto estratégico entre as rodovias por Raposo Tavares e Castello Branco (Figura 3). Limita-se aos municípios de Mairinque, Itu, Araçariguama, Itapevi, Vargem Grande Paulista e Ibiúna. Expandiu-se em uma região de serras, morros e morrotes, sendo uma cidade caracterizada por sua abundância natural, possuindo nascentes, rios e represas importantes para toda a região (MORAIS et al. 2015). Sua população atual está estimada em 78.821 habitantes dos quais 80% concentram-se na zona urbana e 20% na zona rural (IBGE 2010).

Seu desenvolvimento se deu as margens do ribeirão Carambeí, cujo leito, sufocado pela infraestrutura urbana, já não mais apresenta suas principais características naturais originárias, devido suas águas fluírem por margens canalizadas (ROSA, 2011). Segundo a autora, as cabeceiras do rio localizadas atualmente em área de expansão urbana sofrem com a antropização e recebem a carga da drenagem de águas pluviais e esgotos clandestinos.

Figura 3 – Mapa de localização do Município de São Roque.

Fonte: SaoPaulo_MesoMicroMunicip.svg Raphael Lorenzeto de Abreu, (2006).

O ribeirão Guaçu é um componente essencial para drenagem de águas pluviais e também um dos principais rios do município. No entanto, o crescimento urbano da cidade de forma não planejada acarretou em modificações, como: retificação em alguns trechos de seu percurso e ausência de mata ciliar, que permitiu que em vários pontos ocorresse depósito irregular de lixo, ocasionando alagamentos e enchentes (ROSA, 2011).

De acordo com o Plano Municipal de Saneamento Básico (PMSB) do município de São Roque, até o ano de 2010 cerca de 70% da população urbana o equivalente a 50.002 habitantes eram atendidos pela rede coletora de esgotos. No entanto, até agosto de 2017 a cidade não dispunha de estação de tratamento esgoto (ETE). A fim de melhorar as condições de saneamento municipal a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), instalou uma ETE as margens do ribeirão Guaçu, que foi concluída no segundo semestre de 2017 operando com vazão nominal de 280 L s^{-1} .

Os rios Carambeí e Aracaí, além do ribeirão Mombaça ou Guaçu (Figura 4), destacam-se por correrem na região central do município e por serem pontos de despejos da maioria dos efluentes produzidos na cidade. Segundo o autor, o rio Carambeí é formado por nascentes que se originam na região dos bairros Vinhedo, Canguera e Carmo, sendo utilizado nessa região para abastecimento agropecuário e como destino final de esgoto doméstico. Já as nascentes do rio Aracaí são formadas na região dos bairros Ponte Lavrada, Mailasque e Alto da Serra. Seu uso nessa região também é para fins de abastecimento agropecuário e como destino final de esgoto doméstico da mesma forma que o Carambeí pela população dos bairros onde corta. O rio Guaçu recebe este nome a partir da confluência dos rios Carambeí e Aracaí no cruzamento das avenidas Antonino Dias Bastos e John Kennedy, na região central de São Roque (SANTOS, 2014).

O município tem sede na UGRHI-10 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos) – Sorocaba/Médio Tietê, estabelecida pela Lei nº 7.663/91, na sub-bacia 5.

Figura 4 – Mapa de localização hidrográfica da área de estudo e pontos amostrais.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

4.1 UGRHI-10 Sorocaba/médio tietê

A Lei nº 7.663, de 30/12/91, estabeleceu 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) no Estado, com base nas bacias hidrográficas. Originou 11 grupos a partir do agrupamento dos municípios situados nessas unidades que reuniam interesses comuns, onde a UGRHI-10 – Sorocaba/Médio Tietê encontra-se inserida no quinto grupo (Figura 5). É contígua à bacia do Alto Tietê, possui ligação com a bacia do Piracicaba - Capivari - Jundiá e, através do sistema Tietê - Billings, interliga-se ainda com a Baixada Santista.

Figura 5 – Sub-bacia Sorocaba Médio Tietê.

Fonte: CBH-SMT, (2018).

As principais atividades desenvolvidas na UGHRI-10 estão relacionadas a indústria, construção civil, metalúrgica, mecânica, química e setor alimentício, sendo o setor industrial o que capta significativas vazões dos corpos d'água superficiais e subterrâneos (10,8% da vazão total) (CARVALHO, 2011). De acordo o Relatório de Situação da Bacia Sorocaba e Médio Tietê do ano de 2013, existiam 4.586 indústrias nessa região. No entanto, ressalta-se que este era o segundo setor que mais demandava por recursos hídricos da UGHRI-10.

A UGHRI-10 é a quarta mais populosa do Estado de São Paulo. E no que diz respeito ao esgotamento sanitário, o cenário é um tanto preocupante, já que 13,6% da sua população, o equivalente a 270.000 habitantes ainda não recebe o serviço de coleta de seu esgoto. Até o ano de 2017 o sistema de esgotamento ainda não tratava 35,4% do efluente doméstico coletado. Com isso, 44% do esgoto gerado na UGRHI 10 era lançado diretamente nos corpos d'água (CBH-SMT, 2018).

Segundo dados da CETESB, na UGHRI-10 como um todo, foi verificada a segunda maior porcentagem de não conformidade para fosforo Total do Estado (73%). E os trechos que compreendem o rio Tietê, incluindo o reservatório de Barra Bonita e o do rio Sorocaba, no município de Sorocaba pertencentes a UGHRI apresentaram resultados desconformes em 100% das campanhas realizadas (CETESB, 2017).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostragem

As coletas foram realizadas na cidade de São Roque - SP nos meses de março e maio de 2017 (período de maior precipitação) e julho e setembro de 2017 (período de menor precipitação). Estabeleceram-se cinco pontos amostrais: dois pontos a montante da cabeceira dos rios Aracaí e Carambeí e três pontos ao longo do rio Guaçu, sendo um na região central do município, um anterior a área de construção da Estação de Tratamento de Esgotos – ETE São Roque e outro ponto a jusante da ETE (Figura 6).

Figura 6 – Pontos de coleta de amostras de sedimentos.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Os cinco pontos de amostragem foram escolhidos visando avaliar a influência dos aportes de efluentes nos rios Aracaí e Carambeí até a área de confluência com o Rio Guaçu e suas contribuições. Nas duas primeiras coletas foi possível coletar em todos os pontos, no entanto na coleta 3 não foi possível coletar no ponto G3 e na coleta 4 não foi possível coletar no ponto G1.

Os procedimentos de coleta e amostragem seguiram os procedimentos descritos no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB; ANA, 2011).

A Tabela 1 apresenta os pontos de coleta e período em que foram coletados os sedimentos.

Tabela 1 – Descrição dos pontos e o período de coletas.

Pontos	coleta 1 (março)	coleta 2 (maio)	coleta 3 (julho)	coleta 4 (setembro)
A1	X	X	X	X
C1	X	X	X	X
G1	X	X	X	-
G3	X	X	-	X
G4	X	X	X	X

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Na Tabela 2 apresentam-se os locais de amostragem com a sua posição geográfica, bem como suas características e localização.

Tabela 2 – Descrição dos pontos de coleta das amostras de sedimento superficial e respectivas coordenadas geográficas.

Pontos amostrais	Local de coleta	Coordenadas geográficas	Características locais
A1	Aracaí	23°34'14.52"S 47° 6'36.42"O	Ponto a montante da cabeceira do rio Aracaí
C1	Carambeí	23°33'47.28"S 47° 9'8.70"O	Ponto a montante da cabeceira do rio Carambeí
G1	Guaçu 1	23°31'33.71"S 47° 8'1.86"O	Ponto de confluência entre os rios Aracaí, Carambeí e Guaçu.
G3	Guaçu 3	23°30'30.13"S 47° 8'32.28"O	Ponto anterior a ETE
G4	Guaçu 4	23°30'13.20"S 47° 8'41.88"O	Ponto jusante da ETE em construção

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Foram colhidos dados de precipitações mensais do ano de 2017 (Figura 7), do Centro integrado de informações Agrometeorológicas – CIIAGRO, para UGRHI-10 a fim de quantificar os períodos de maior e menor precipitação pra região.

Figura 7 – Precipitação Mensal UGRHI-10 do ano de 2017.

Fonte: CIIAGRO online, (2018).

5.2 Parte experimental

5.2.1 Infraestrutura e preparo das amostras

Para a realização do trabalho proposto, foi utilizada a infraestrutura de laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN/CNEN-SP:

- Laboratório físico-químico: capelas, peagâmetro, balança analítica, estufa, mufla, pipetas, dessecadores, béqueres, cadinhos e cápsulas.
- Conjunto de peneiras para análise granulométrica;
- Misturadores com rotação 360°;
- Espectrômetro de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-OES).

As amostras de sedimento colhidas foram acondicionadas em potes de polietileno previamente descontaminados e devidamente identificados, mantidos à temperatura de 4°C, visando preservar os analitos de interesse e transportadas ao laboratório (CETESB; ANA, 2011).

Posteriormente foram separados aproximadamente 5 g de sedimento *in natura* de cada ponto para realização do ensaio de teor de umidade em triplicata. Após a separação do material para o ensaio de teor de umidade foram realizadas secagens em estufa de circulação mecânica a

60°C do restante do material coletado, onde as amostras foram homogeneizadas e acondicionadas em recipientes plásticos para análise granulométrica, matéria orgânica, pH e fósforo.

5.2.2 Determinação do teor de umidade

Para o teor de umidade foi utilizada a metodologia proposta por COTTA, (2003) que determina a umidade entre 60-65°C para quantificar a água contida nos poros maiores e entre 100°C e 110°C que corresponde a água presente nos interstícios menores, onde a umidade total é determinada pela soma das duas.

A porcentagem de umidade na primeira faixa de temperatura foi calculada conforme a Equação (1):

$$\%U_{(60-65^{\circ}\text{C})} = (100 * (p - p_1))/p \quad (1)$$

Onde:

p= massa da amostra ao natural

p₁= massa da amostra seca a 60-65°

Para a determinação da umidade do sedimento a 100-110°C a mesma amostra que foi utilizada para a determinação a 60-65°C foi levada à estufa a 100-110°C por 24 horas. Após esse tempo deixou-se esfriar até massa constante em dessecador, conforme a Equação (2):

$$\%U_{(100-110^{\circ}\text{C})} = (100 - \%U_{(60-65^{\circ}\text{C})}) * U/p_1 \quad (2)$$

$$U = p_1 - p_2$$

Onde:

p₂= massa da amostra seca a 100-110°C

De acordo com KIEHL, (1985) para se conhecer o teor total de umidade da amostra que foi perdida a 100-110°C somou-se as concentrações perdidas a 60-65°C mais a que essa amostra perdeu quando levada à estufa a 100-110°C.

5.2.3 Determinação granulométrica

Neste trabalho a granulometria foi avaliada pelo método de peneiramento seguindo a norma técnica L6.160 de 1995 da CETESB. Utilizou-se um conjunto de peneiras obedecendo a NBR nos tamanhos 10, 18, 35, 60, 120 e 230 (aberturas respectivamente de 0,425, 0,250, 0,150, 0,106, 0,075 e 0,063 mm). As quantidades retidas em cada peneira foram pesadas e expressas em porcentagens de areia (fração retida nas malhas 35 a 230) e silte/argila (fração retida em >230), conforme norma L6.160 (CETESB, 1995).

5.2.4 Matéria orgânica

No presente estudo empregou-se o método analítico para a determinação da matéria orgânica por perda de massa por calcinação em mufla com a queima do sedimento a 550°C por 4 h (ABNT-NBR 13600). Queimou-se o material orgânico, restando o inorgânico e por diferença determinou-se o teor de matéria orgânica nas amostras. A determinação obedeceu a Equação (3):

$$\%MO = \left(P_i - \frac{P_m}{P_i} \right) * 100 \quad (3)$$

Onde:

% MO= matéria orgânica em porcentagem

P_m = massa após ser submetido a combustão

P_i = massa total ou inicial

5.2.5 Potencial hidrogeniônico (pH)

O sedimento seco em estufa a aproximadamente 60°C por 24h foi passado por peneira de malha de 250 mm de diâmetro para remoção das impurezas. Para a determinação do pH adicionou-se 25 mL de solução de cloreto de potássio 0,01 mol/L, a uma massa de aproximadamente 10,00 g

amostra coletada, em triplicata. Após 30 minutos, com agitação ocasional determinou-se o pH da suspensão (CLAESSEN, 1997).

5.2.6 Fracionamento de fósforo (P) em sedimentos

Para o fracionamento foi utilizado o protocolo desenvolvido pela *STM (Standards, Measurements and Testing) - European Commision*. Esse protocolo conduz 5 frações:

- Fósforo total (PT);
- Fósforo orgânico (PO);
- Fósforo inorgânico (PI);
- Fósforo apatítico (PIA), ligado ao Ca;
- Fósforo inorgânico não apatítico (PINa), P ligado a óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn;

Na Figura 8 apresenta-se o fluxograma do resumo das frações do P.

Figura 8 – Fluxograma do resumo das frações do fósforo.

Fonte: CAVALCANTE, (1995).

Esse método é utilizado para diferenciar o estoque total de P no sedimento nas seguintes frações: P associado a óxidos e hidróxidos de Fe,

Mn e Al, associado ao Ca, à matéria orgânica e a uma fração residual. Previamente pesou-se 3 g de sedimento que foi seco a 105 °C em estufa por 2 h.

a) Procedimento para fracionamento do fósforo total (PT)

Pesou-se 0,2 g da amostra em triplicata previamente seca, calcinando em cápsulas por 3 h a 450 °C. Em seguida, recolhe-se as cinzas transferindo-as para tubo de polietileno, com capacidade de 50 mL. Adicionou-se 20 mL de HCl 3,5 mol L⁻¹ e a suspensão foi agitada a 125 rpm por 16 h. Logo após, o extrato foi centrifugado durante 15 min a 4000 rpm separado e o sobrenadante neutralizado e diluído a volume fixo (20 mL), com água ultrapura para a determinação da concentração do fósforo total. A descrição do procedimento do fracionamento do PT está apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma para fracionamento de fósforo total em sedimento.

Fonte: Adaptado de PROTOCOLO SMT, (2001).

b) Procedimento para fracionamento do fósforo inorgânico (PI) e fósforo orgânico (PO)

Para o fracionamento do fósforo inorgânico (PI) pesou-se 0,2 g da amostra em triplicata previamente seca. Em seguida, transferiu-se para tubo de polietileno, com capacidade de 50 mL, adicionou-se 20 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e a suspensão foi agitada por 16 h. O resíduo foi separado do extrato por centrifugação a 4000 rpm e 15 min para ser utilizado no fracionamento do fósforo orgânico. Recolheu-se uma alíquota do extrato separado, que foi neutralizado e diluído em água ultrapura a volume fixo (20 mL) para determinação da concentração de fósforo inorgânico. A descrição do fracionamento do PI está apresentada na Figura 10.

Para o fracionamento do PO, lavou-se o resíduo da etapa anterior (PI) com água ultrapura e centrifugou o extrato a 4000 rpm durante 5 min. O procedimento foi repetido mais duas vezes. Em seguida descartou-se o sobrenadante, o resíduo separado na centrifugação foi transferido para cápsulas e as amostras foram calcinadas a 450 °C por 3 h. Transferiu-se as cinzas para tubo de polietileno adicionando-se 20 mL de HCl 1 mol L⁻¹, onde a suspensão foi agitada a 125 rpm por 16 h. Separou-se o extrato por centrifugação a 4000 rpm durante 15 min e uma alíquota foi neutralizada e diluída com água ultrapura a volume fixo (20 mL) para a determinação da concentração de fósforo orgânico. A descrição do fracionamento do PO está apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma para fracionamento de fósforo orgânico e inorgânico em sedimento.

Fonte: Adaptado de PROTOCOLO SMT, (2001).

c) Procedimento para fracionamento do fósforo inorgânico não apatítico - PINA e fósforo inorgânico apatítico – PIA

Pesou-se 0,2 g da amostra de sedimento previamente seca. Transferiu-se em seguida para tubo de polietileno com capacidade de 50 mL, adicionou-se 20 mL de solução NaOH 1,0 mol L⁻¹ e a suspensão foi agitada por 16 h. O resíduo foi reservado para posteriormente ser utilizado no fracionamento apatítico, separando-se o extrato por centrifugação a 4000 rpm por 15 min. Recolheu-se uma alíquota de 10 mL do sobrenadante e transferiu-se para tubo de polietileno adicionando-se 4 mL de HCl 3,5 mol L⁻¹. A suspensão foi agitada por 16 h e o resíduo gerado nessa segunda extração foi separado do extrato por centrifugação a 4000 rpm por 15 min e descartado. Do sobrenadante recolheu-se uma alíquota que foi neutralizada

e diluída a volume fixo (20 mL) com água ultra pura para determinação da concentração fósforo inorgânico não apatítico.

Para o fracionamento do fósforo ligado ao cálcio (PIA), lavou-se o primeiro resíduo da etapa anterior (PINA) com 12 mL de NaCl 1,0 mol L⁻¹ e centrifugou-se o extrato a 4000 rpm durante 5 min. O procedimento foi repetido mais duas vezes e descartou-se o sobrenadante. Em seguida adicionou-se ao resíduo 20 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ e a suspensão foi agitada por 16h. Separou-se o resíduo do extrato por centrifugação a 4000 rpm por 15 min. Recolheu-se uma alíquota do extrato que foi neutralizado e diluído a um volume fixo (20 mL) com água ultrapura para determinação da concentração de fósforo ligado ao cálcio (fósforo inorgânico apatítico - PIA). A descrição do fracionamento de PINA e PIA está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma para fracionamento do fósforo apatítico e fósforo não apatítico em sedimento.

Fonte: Adaptado de PROTOCOLO SMT, (2001).

5.2.7 Determinação do fósforo por espectrometria de emissão com plasma de argônio (ICP-OES)

O elemento fósforo foi analisado por ICP-OES, em amostras de sedimento na fração disponível. Para tal, utilizou-se do equipamento *Spectro Flame M 120 E – Spectro Analytical Instruments* (Figura 12), equipado com tocha axial, nebulizador concêntrico *Meinhard* e câmara de spray tipo *Scott* (REIS et al. 2006).

O equipamento dispõe de recursos em seu programa que

possibilitam uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para cada elemento.

Figura 12 – Spectro Flame M120 E – Spectro.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES) é amplamente utilizada para análises ambientais (SANTOS, 1999). Suas características gerais são:

- É uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea de seus constituintes maiores, menores e traço;
- A sensibilidade da técnica para muitos dos elementos comumente determinados não é muito baixa (por exemplo, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) no entanto, não existe grande diferença quando compara-se a técnica de Espectrométrica de Absorção Atômica (AAS), pois ela é muito sensível para elementos metálicos refratários (por exemplo, V, Be) e também para alguns não-metálicos como B e P;

- A baixa vulnerabilidade do ICP-OES para os interferentes interelementares faz com que a calibração para uma variedade de materiais ambientais seja muito mais fácil do que para a técnica de AAS.

Na determinação do elemento, utilizou-se o método da curva analítica com o uso de soluções-padrão do elemento, diluídas em solução de ácido nítrico a 2%, a partir da solução original de 1000 mg L⁻¹. O controle de qualidade analítico baseou-se em análises diárias de soluções padrão e análise em triplicata das amostras (COTRIM, 2006). As condições de operação do sistema são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições operacionais do sistema (ICP-OES).

Parâmetros Operacionais	Condições
Potência do Plasma	1200W
Gás refrigerante (Ar)	28 L min ⁻¹
Gás Auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Pressão do Nebulizador	2,8 bar
Fluxo de amostra	1,5 mL min ⁻¹

Fonte: COTRIM, (2006).

Foi estabelecido o coeficiente de correlação, faixa de concentração e limite de quantificação. Na Tabela 4 é apresentado o comprimento de onda e o limite de quantificação para a metodologia de análise de P em sedimentos nas frações disponíveis.

Tabela 4 – Comprimento de onda, faixa de trabalho e limite de quantificação para a metodologia utilizada na análise de P em sedimentos na fração disponível.

Analito	λ (nm)	Faixa de Concentração (mg L ⁻¹)	Limite de Quantificação (mg L ⁻¹)
P	177,50	0,02 – 12,0	0,05

Fonte: COTRIM, (2006).

A validação da metodologia analítica foi efetuada pela análise de material de referência certificado BCR® 684 (EC/JRC-IRMM) do Instituto de Referência Materiais e Medições (IRMM), para especiação do fósforo em sedimentos de rio. A exatidão foi avaliada por meio dos resultados de recuperação de análises realizadas no material certificado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados abaixo os resultados dos ensaios realizados para a determinação de teor de umidade, teor de matéria orgânica, granulometria, pH e do fracionamento de fósforo no sedimento dos pontos amostrais das coletas 1, 2, 3 e 4 realizadas respectivamente durante os meses de março, maio, julho e setembro de 2017. Observa-se, no entanto, que nas duas últimas coletas realizadas, não foi possível a coleta no ponto G3 para o mês de julho, devido à estiagem ocorrida no período. Já na última coleta, não foi possível coletar no ponto G1 devido, as obras de canalização do Rio Guaçu no centro da cidade, a fim de viabilizar o projeto da ETE São Roque. Sendo assim, a partir das análises dos resultados, será também avaliada a qualidade dos corpos d'água nos principais rios do município de São Roque.

6.1 Teor de umidade

Os resultados encontrados na determinação do teor de umidade presente nas amostras de sedimento das coletas realizadas são apresentados na Tabela 5. Para a coleta 1, os resultados apresentaram teores que variaram de 20% a 26% sendo o ponto com maior porcentagem G3 (26%). Na coleta 2 os valores variaram de 20% a 53% sendo, o ponto G1 o que apresentou maior umidade (53%), seguido do G3 (51%). Para a coleta 3, o teor de umidade entre os pontos amostrais variou de 17% a 29% onde, o ponto que apresentou maior umidade foi o G4. Já na última coleta, o ponto que apresentou maior teor foi o G3 com 32%, seguido do G4 com 21% de umidade.

De acordo com a CETESB, (2018) o teor de umidade do sedimento indica a presença de substâncias higroscópicas, onde os valores elevados estão, geralmente, associados a sedimentos finos (silte e argila), o que irá resultar em uma maior possibilidade de retenção de contaminantes

recentes na bacia de drenagem e que potencialmente possam ter atingido essa matriz limnológica.

Tabela 5 – Distribuição do teor de umidade entre as coletas realizadas.

	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
Ponto	U _{total} (%)	U _{total} (%)	U _{total} (%)	U _{total} (%)
A1	22,46	19,88	16,71	19,78
C1	20,39	23,61	20,63	20,24
G1	20,54	52,82	18,87	x
G3	25,64	50,53	x	31,93
G4	21,04	28,27	28,52	21,06

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Observa-se na Figura 13 que os pontos que apresentaram os maiores teores de umidade foram o G1 e G3 na coleta 2, revelando o predomínio das frações mais finas quanto a classificação granulométrica nesses dois pontos durante todo o período coletado. Este resultado pode ter sido influenciado pelas fortes chuvas na região ao longo do mês de maio de 2017, ocorrendo ressuspensão dos sedimentos mais finos.

Figura 13 – Teor de Umidade nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Sedimentos arenosos e com pouco húmus têm menor capacidade de armazenar água disponível do que os argilosos ou de textura média, ricos em húmus (ANTUNES et al. 2008). No entanto, a capacidade de um sedimento armazenar água depende de vários fatores, tais como sua textura, tipo de argila, estrutura e conteúdo de matéria orgânica.

Além disso, quanto menor a granulometria do sedimento maior é a área superficial onde a água é adsorvida e consequentemente, maior teor de umidade (MARENCO e LOPES, 2005). Tal comportamento é refletido nos resultados obtidos.

6.2 Granulometria

A Tabela 6 apresenta as frações de areia e silte/argila encontradas nos ensaios granulométricos realizados nos sedimentos coletados. Observa-se que a fração areia foi predominante em todos os pontos amostrais para as quatro coletas realizadas, onde o ponto G1 da coleta 2 foi o que apresentou o maior teor de finos, que é a fração silte/argila das amostras coletadas com 33%, seguido do G3 com 32% para a mesma coleta. O teor de finos variou de aproximadamente 0,5% e 17% para a coleta 1. Na coleta 2 variou de 1,7% a 33%. Para a coleta 3, a variação do teor de finos foi de 1,4% a 17,5%, sendo o G4 o ponto com maior teor. Para a coleta 4 houve uma variação de 1,9% a 21,2%, sendo o G3 o ponto com maior teor de finos para esta última coleta.

Tabela 6 – Distribuição granulométrica das coletas realizadas.

	Coleta 1		Coleta 2		Coleta 3		Coleta 4	
Pontos	areia (%)	silte/argila (%)	areia (%)	silte/argila (%)	areia (%)	silte/argila (%)	areia (%)	silte/argila (%)
A1	96,75	3,24	98,27	1,73	95,37	4,63	98,14	1,86
C1	98,32	1,68	97,37	2,63	98,58	1,42	97,47	2,53
G1	99,55	0,45	66,78	33,22	95,91	4,09	x	x
G3	83,04	16,96	68,04	31,96	x	x	78,79	21,20
G4	86,37	13,63	85,39	14,62	82,52	17,48	91,66	8,34

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Observa-se na Figura 14 que os teores de areia foram maiores nos sedimentos amostrados para os pontos A1 e C1 que localizam-se a

montante dos rios Aracaí e Carambeí e o teores finos foram maiores nos pontos G1, G3 e G4 localizados ao longo do rio Guaçu. No entanto, a textura dos sedimentos coletados possuem maiores teores de areia do que silte e argila.

Figura 14 – Granulometria das amostras de sedimentos dos principais rios do município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Elevadas quantidades de silte e argila e menores teores de areia, configuram uma significativa possibilidade de se encontrar contaminantes que no corpo hídrico (CETESB, 2009). Os resultados encontrados corroboram com os obtidos para o ensaio anterior de teor de umidade (Figura 13) que também apresentou maior umidade para os pontos G1 e G3 da coleta 2, configurando maior presença de sedimentos finos em relação aos demais pontos.

6.3 Teor de matéria orgânica

As porcentagens de matéria orgânica e matéria inorgânica encontradas nos ensaios realizados nas quatro coletas podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Distribuição MO e MI das coletas realizadas.

	Coleta 1			Coleta 2			Coleta 3			Coleta 4		
Ponto	Massa (g)	Média MO (%)	Média MI (%)	Massa (g)	Média MO (%)	Média MI (%)	Massa (g)	Média MO (%)	Média MI (%)	Massa (g)	Média MO (%)	Média MI (%)
A1	2,01	1,79	98,21	2,01	1,08	98,92	2,00	1,38	98,62	2,00	2,26	97,74
C1	2,01	1,03	98,97	2,01	1,25	98,75	2,00	1,67	98,33	2,00	1,93	98,07
G1	2,00	0,78	99,22	2,00	21,42	78,58	2,00	3,25	96,75	0,00	0,00	0,00
G3	2,00	4,79	95,21	2,00	10,20	89,80	0,00	0,00	0,00	2,00	2,52	95,16
G4	2,00	4,21	95,79	2,01	10,35	89,65	2,00	12,65	87,35	2,01	1,78	97,48

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Observa-se na Figura 15 que os teores de matéria orgânica entre as coletas realizadas apresentaram variações entre os pontos coletados, sendo maior também no ponto G1 da coleta 2 com 21%. Na coleta 1 os teores de matéria orgânica variaram de 0,78% a 4,79%. Para coleta 2 esses teores foram superiores, variando de 1,08% a 21,42%, apresentando teores acima de 10% para três dos cinco pontos coletados que foram os pontos G3 (10,20%), G4(10,35%) e G1(21,42%) respectivamente. Na coleta 3, esses teores variaram de 1,38% a 12,65 %, sendo o ponto G4 o mais alto. Para a coleta 4 os teores de matéria orgânica variaram de 1,78% a 2,52% entre os pontos coletados.

Figura 15 – Teor de matéria orgânica presentes nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Em contrapartida, os teores de matéria inorgânica (Figura 16) dos sedimentos variaram de 78,58 a 98,75% entre as coletas, indicando que existe uma grande quantidade de material inorgânico ou mineral presente nas amostras, como sílica, argila, compostos de cálcio, ferro, manganês, entre outros.

Figura 16 – Teor de matéria inorgânica presentes nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

O sedimento é caracterizado como orgânico, quando apresenta elevado teor de matéria orgânica. Este valor deve ser superior a 10% do peso seco do sedimento. Sedimento mineral é aquele que possui baixo teor de matéria orgânica (menos de 10% do peso seco). Na sua composição predominam sílica, argila e compostos de cálcio, ferro e manganês, entre outros (ESTEVES, 1998). Sendo assim, os teores de matéria orgânica para todos os pontos da coleta 1 encontram-se abaixo de 10%, portanto os sedimentos desta coleta podem ser considerados inorgânicos. Já na coleta 2 o Ponto G1 foi o que apresentou maiores teores de matéria orgânica com 21,42%, além dos pontos G4 com 10,35% e G3 com 10,20% que também foram caracterizados como orgânicos. Para a coleta 3 apenas o ponto G4 apresentou porcentagens superiores a 10% podendo ser caracterizado como orgânico. E para a última coleta todos os pontos encontram-se abaixo de 10%, sendo, portanto considerados inorgânicos.

As altas porcentagens de matéria orgânica no ponto G1 na segunda coleta podem ser justificadas pelas fortes chuvas ocorridas na região durante o período de coleta, aumentando a lixiviação e ressuspensão do sedimento, tendo como consequência o aumento da matéria orgânica. Outrossim, são as inúmeras contribuições de esgotos domésticos encontradas no ponto que fica na parte central da cidade, influenciando também os pontos G3 e G4, que encontram-se a jusante deste. Já para a coleta 3, o teor de matéria orgânica, que só foi expressivo no ponto G4, estando acima de 10%, pode ser explicado pela localização do ponto que fica a jusante de todos os outros recebendo portanto, maior aporte do descarte de efluente doméstico sem tratamento.

De acordo com MOTA, (2003) o OD na água é um dos principais parâmetros de caracterização dos efeitos da poluição das águas por despejos orgânicos e um dos principais indicadores da qualidade da água. O limite mínimo estabelecido pela legislação, Resolução CONAMA 357/05, para OD é de 5 mg L^{-1} (BRASIL, 2015). Neste sentido SANTOS, (2018) realizou análises de água na mesma região de estudo e encontrou valores de OD dentro dos estabelecidos pela Resolução para o mês de maio de 2017 indicando que apesar das altas concentrações de matéria orgânica nos pontos supracitados, o rio em questão apresenta capacidade de autodepuração devido sua característica hidráulica e velocidade de suas águas.

Os valores de matéria orgânica e OD nos pontos G1, G3 e G4 da coleta 2 que foram correlacionados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 – Relação de matéria orgânica e OD nos pontos G1, G3 e G4 da coleta 2.

Pontos	MO (%)	OD (mg.L^{-1})
G1	21,42	10,4
G3	10,20	9,4
G4	10,35	11,7

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

6.4 pH

Na Tabela 9 apresenta-se a variação de pH encontrada nos principais rios do Município estudado. Para a coleta 1 esses valores variaram de 7,1 a 7,7 sendo mais básico para A1, C1 e G4, e mais ácido para os pontos G1 e G3. Na coleta 2 o pH variou de 6,8 a 7,6 sendo menor para G3. Para a coleta 3 o pH ficou entre 6,8 e 7,1 com menor valor para G1. E para a coleta 4 os valores foram de 6,0 a 6,6 com menor valor para G4 e G3.

Tabela 9 – Distribuição pH das coletas realizadas.

Ponto	Coleta 1 pH médio	Coleta 2 pH médio	Coleta 3 pH médio	Coleta 4 pH médio
A1	7,60	7,60	7,13	6,53
C1	7,65	7,43	6,82	6,62
G1	7,11	6,93	6,86	x
G3	7,07	6,77	x	6,08
G4	7,60	6,92	6,79	6,00

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

O pH influencia os ecossistemas aquáticos naturais devido a seus efeitos na fisiologia de diversas espécies. Os valores de pH encontrados para solos brasileiros variam entre 4 e 7,5 (COTTA, 2003). Para que se conserve a vida aquática, o pH ideal deve variar entre 6 e 9 (CONAMA 357/2005). Observa-se, portanto na Figura 17 que esses valores encontram-se próximos a neutralidade.

De acordo com NUNES, (2013) os valores de pH mais ácidos desfavorecem a adsorção de fósforo pelos sedimentos, enquanto que valores de pH próximos a neutralidade favorecem a adsorção de fósforo. Nas coletas realizadas, observou-se que o pH obteve distribuição homogênea sugerindo valores próximos a neutralidade podendo ocorrer a retenção das frações de fósforo ligadas aos óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio que é a fração mais biodisponível desse elemento nos sedimentos estudados.

Figura 17 – Distribuição de pH nas amostras de sedimentos dos principais rios do Município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

No estudo realizado por SANTOS, (2018) os valores de pH da água encontrados para região de estudo apresentaram valores de pH semelhantes aos encontrados nos sedimentos dos rios em questão. Ratificando que os valores medidos nos sedimentos refletem as condições de pH dos rios da região. Esses valores comparativos podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Relação média de pH do sedimento e pH da água nos pontos estudados.

Pontos Amostrais	pH Sedimento	pH Água
A1	7,2	7,0
C1	7,1	6,9
G1	7,0	7,3
G3	6,6	6,8
G4	6,8	7,3

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

6.5 Fracionamento do fósforo

Os resultados obtidos no fracionamento do fósforo seguiram a metodologia proposta pela Comissão Europeia. A fim de verificar a eficiência do método de extração, foram realizados testes em triplicata no material de referência certificado BCR® 684 e os resultados podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11 – Concentrações das frações de fósforo no teste e no material certificado.

Frações	Média Teste	Média Certificado
PT	1267,3	1373,0
PO	196,4	209,0
PI	1021,3	1113,0
PIA	564,4	536,0
PINA	491,9	550,0

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Verifica-se na Figura 18, que há uma boa concordância entre os valores encontrados e valores certificados, visto que a recuperação média dos ensaios realizados no material de referência foi de 94% o que garante a eficiência do método de extração empregado e a exatidão dos resultados obtidos.

Figura 18 – Média das concentrações de fósforo do material certificado e do teste de validação em mg kg^{-1} .

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

6.5.1 Fracionamento do fósforo total (PT)

As concentrações de fósforo total (PT) encontradas nos ensaios de fracionamento podem ser observadas na Figura 19. Onde as maiores concentrações de PT foram observadas no ponto G1 da coleta 2 com 1839,6 mg kg⁻¹ e as menores foram encontradas no ponto A1 da coleta 3.

Os resultados encontrados para coleta 1 mostraram que as concentrações variaram de 110,4 a 456,9 mg kg⁻¹ sendo maior para o ponto G4. Na coleta 2 as concentrações variaram de 157,1 a 1839,6 mg kg⁻¹, onde o ponto G1 foi o que apresentou as maiores concentrações. Na coleta 3 essas concentrações foram de 91,8 a 436,1 mg kg⁻¹, sendo maior para G4. Já na última coleta as concentrações de PT variaram de 146,4 a 446,2 mg kg⁻¹ sendo maior também para G3.

Figura 19 – Média das concentrações de PT nos principais rios do município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Pode-se observar que os valores de PT para os pontos do rio Guaçu variaram entre os períodos coletados, onde observou-se maior concentração no ponto G1 na segunda coleta que foi realizada no mês de maio (período de maior precipitação) e menor concentração no ponto A1 na

terceira coleta realizada no mês de julho (período de menor precipitação). O ponto G1 localiza-se na região central do município de São Roque e forma-se na área de confluência dos rios Aracaí e Carambeí além disso, este ponto por estar localizado na região central, acaba recebendo maiores contribuições de esgotos e outros poluentes carreados pelos rios Aracaí e Carambeí. Indicando ainda a influência das fortes chuvas na região durante a segunda coleta que acabou por desmoronar de parte do asfalto no trecho da Avenida Antonino Dias Bastos (Figura 20), influenciando na ressuspensão dos sedimentos e aumentando as concentrações de poluentes no ponto em questão. Influenciando também o ponto G3 que localiza-se a jusante de G1 com o carreamento desses sedimentos, visto que este ponto também apresentou quase 1000 mg kg^{-1} de PT para o mesmo período de coleta.

Figura 20 – Ponto G1 no mês de maio de 2017.

Fonte: <https://www2.jornalcruzeiro.com.br>, (2017).

O ponto A1 que localiza-se a montante da cabeceira do rio Aracaí (Figura 21) apresentou menores concentrações da fração total de fósforo devido estar localizado em uma área com pouca urbanização e com maior preservação da vegetação ciliar, característica esta que justifica menor estoque de PT e outros poluentes no local de coleta.

Figura 21 – Ponto A1 no rio Aracaí.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

De acordo com a Resolução CONAMA 357 de 2005, o valor máximo permitido para fósforo na água para ambientes lóticos é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Nos estudos realizados por SANTOS, (2018) para a mesma região de estudo a maioria das amostras analisadas apresentaram concentrações de fosfato abaixo do limite de quantificação para o mesmo período estudado. No entanto, para avaliar qualitativamente estes resultados, faz-se necessário a determinação nas formas orgânica e inorgânica do fósforo, pois somente com as concentrações de PT não é possível determinar a degradação de um sistema aquático, devido conter fósforo na forma apatítico que é estável e inerte e na avaliação de um sistema poluído.

6.5.2 Fracionamento do fósforo orgânico (PO) e fósforo inorgânico (PI)

A distribuição da fração orgânica PO (Figura 22) apresentou maiores concentrações para o ponto G1 da coleta 2 com $440,2 \text{ mg kg}^{-1}$.

Na coleta 1 as concentrações de PO variaram de $27,3$ a $108,0 \text{ mg kg}^{-1}$ sendo maiores no ponto G4. Para a coleta 2 as concentrações foram de $29,3$ a $440,2 \text{ mg kg}^{-1}$, onde o ponto G1 apresentou a maior concentração. Para a terceira coleta as concentrações variaram de $28,9$ a $178,1 \text{ mg kg}^{-1}$.

apresentando maiores concentrações no ponto G4. Já para a coleta 4 as concentrações de PO foram de 37,3 a 163,1 mg kg⁻¹, onde o ponto que apresentou as maiores concentrações foi o G3.

Figura 22 – Média das concentrações de PO nos principais rios do município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

As concentrações da fração inorgânica PI encontradas nas amostras dos sedimentos podem ser observadas na Figura 23. As maiores concentrações nesta fração também foram observadas no ponto G1 na coleta 2, com 1195,0 mg kg⁻¹.

Na primeira coleta as concentrações de PI variaram de 66,5 a 288,2 mg kg⁻¹ apresentando maiores concentrações para o ponto G4. Na coleta 2 as concentrações variaram de 33,4 a 1195,0 mg kg⁻¹ sendo maiores para o ponto G1. Na coleta 3 as concentrações variaram de 34,2 a 191,6 mg kg⁻¹ obtendo maiores valores no ponto G4. Já para a coleta 4 as concentrações da fração inorgânica foram de 65,9 a 332,8 mg kg⁻¹ apresentando maiores concentrações de PI no ponto G3.

Figura 23 – Média das concentrações de PI nos principais rios do município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

De acordo com NUNES, (2013) A fração orgânica PO representa as contribuições de dejetos de animais, esgotos domésticos e restos de alimentos presentes no corpo hídrico vinculada ainda, ao tecido animal ou vegetal (fosfatos ligados organicamente) formado principalmente por processos biológicos.

As maiores concentrações da fração orgânica no ponto G1 na segunda coleta pode ter sofrido influência da precipitação, que pode ter carregado mais poluentes orgânicos para o ponto em questão. Além disso, este resultado corrobora com os encontrados nos ensaios de matéria orgânica, apresentados na Figura 15, que também obteve maiores porcentagens desse material para a mesma coleta no sedimento analisado.

A fração inorgânica PI corresponde ao fósforo de origem antrópica, que pode ser encontrado em ambientes com predomínio de agricultura pelo uso indiscriminado de fertilizantes químicos e também pelas emissões de efluentes urbanos que contenham polifosfatos presentes nos produtos de limpeza (PAULA FILHO, 2004). As maiores concentrações desta fração também foi maior no ponto G1 da coleta 2 e este resultado pode ser justificado pelos esgotamentos sanitários não tratados neste ponto de coleta.

De acordo com SANTOS, (2007) nos métodos de fracionamento de fósforo uma das maiores dificuldades está na estimativa dos valores das suas frações, pois se tratando de amostras ambientais dificilmente os valores se ajustam de maneira adequada a um somatório. Isto ocorre porque a composição sofre alterações ao longo dos processos de transporte e pós-sedimentação, o que compromete sua aplicação na determinação das origens (CANUTO, 2013). Quanto as porcentagens obtidas de PO e PI em relação ao estoque total de fósforo na segunda coleta no ponto G1, tem-se a fração orgânica representando 24% e a inorgânica 65% em que o somatório dessas duas frações representam a fração total. Observa-se, portanto, o predomínio de PI no ponto em questão.

Conforme NUNES, (2013) a forma inorgânica PI corresponde a fração ligada aos óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, associado ao cálcio e material orgânico. Porém, nem todas as frações estão disponíveis: a fração ligada ao cálcio é denominada de apatítico (PIA) e se encontra estável e inerte, a fração inorgânica não apatítica (PINA) corresponde aos óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio e são disponíveis na ausência de oxigênio. Logo, faz-se necessário também o estudo dessas duas frações a fim de saber qual delas é predominante nos corpos d'água estudados, visto que a fração em maior proporção fora encontrada na forma inorgânica.

6.5.3 Fracionamento do fósforo inorgânico apatítico (PIA) e do fósforo inorgânico não apatítico (PINA)

A distribuição da fração inorgânica apatítica PIA (Figura 24), apresentou concentrações mais expressivas para ponto G4 da primeira coleta, com $250,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Na coleta 2 o ponto com maior concentração foi o G1 com $238,8 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a terceira coleta o ponto G4 apresentou a maior concentração em relação aos demais para a mesma coleta, com $44,8 \text{ mg kg}^{-1}$, e na coleta 4 a maior concentração de PIA foi no G3 com $80,0 \text{ mg kg}^{-1}$.

Figura 24 – Média das concentrações de PIA nos principais rios do município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

Para a fração inorgânica não apatítica PINA (Figura 25), o ponto que apresentou as maiores concentrações entre todas as coletas realizadas foi o G1 na segunda coleta, com 524,2 mg kg⁻¹. Na coleta 1 a maior concentração no ponto G3 com 64,8 mg kg⁻¹. Na coleta 2 foi no ponto G1 com 524,2 mg kg⁻¹. Na coleta 3 a maior concentração de PINA foi encontrada no G4 com 109,5 mg kg⁻¹, e para a última coleta o ponto com maior concentração foi o G3 com 124,3 mg kg⁻¹.

Figura 25 – Média das concentrações de PINA nos principais rios do município de São Roque.

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 24 e 25 para PIA e PINA, os pontos G1e G3 na coleta 2 foram os que apresentaram as maiores concentrações. Onde, destaca-se o ponto G1 por apresentar as maiores concentrações do fósforo na forma inorgânica e suas frações correspondentes.

O fósforo inorgânico apatítico PIA, representa a fração ligada ao Ca, que corresponde em termos de porcentagem, a 20% PI. Significa que aproximadamente 20% dessa fração encontra-se estável nesses rios. Ou seja, íons de ortofosfatos incluídos na estrutura cristalina da apatita não sendo, portanto, biodisponível (PROTAZIO, et al. 2004).

A fração inorgânica não apatítica PINA que representa 44% do estoque de PI, acaba indicando condições favoráveis à biodisponibilidade do fósforo. Isto pode ser explicado pela grande quantidade de esgoto urbano que são despejados no ponto em questão. Corresponde à forma mais assimilável pelos organismos aquáticos, ou seja, mais biodisponível e suas concentrações influenciam diretamente na produção primária do sistema (PAULA FILHO, 2004). Considera-se esta fração, como predominante em relação as demais.

Na Tabela 12 apresenta-se em resumo as concentrações de todas as frações de fósforo encontradas nos ensaios de fracionamento realizado nos sedimentos superficiais dos principais rios da cidade de São Roque durante as quatro coletas realizadas.

Tabela 12 – Distribuição das concentrações de frações de fósforo analisadas.

Tabela 12 – Distribuição dos Concentradores de Rações do Recurso animalado.											
	Pontos	A1		C1		G1		G3		G4	
	Frações	Média	DesvPad	Média	DesvPad	Média	DesvPad	Média	DesvPad	Média	DesvPad
COLETA 1	PT	110,4	8,7	127,4	0,1	144,1	12,3	349,0	5,6	456,9	19,8
	PO	34,8	6,6	30,8	1,5	27,3	0,9	89,9	12,1	108,0	4,8
	PI	76,5	1,2	66,5	12,1	127,4	1,3	232,4	4,6	288,2	16,5
	PIA	43,1	1,1	7,3	0,6	46,6	4,3	127,4	8,9	250,7	12,0
	PINA	5,7	0,8	42,0	9,8	30,3	5,1	64,8	1,7	19,4	1,0
COLETA 2	PT	157,1	11,5	158,6	8,1	1839,6	82,8	987,3	45,4	219,6	32,5
	PO	29,3	5,7	46,2	9,0	440,2	53,9	279,3	9,2	95,0	18,5
	PI	133,3	24,9	85,2	7,0	1195,0	30,5	621,6	9,9	33,4	7,1
	PIA	102,6	19,2	26,5	1,3	238,8	2,7	188,3	17,2	12,8	5,7
	PINA	6,2	0,3	15,2	2,4	524,2	44,1	280,1	7,8	37,6	2,5
COLETA 3	PT	91,8	16,7	173,6	8,2	140,7	24,3	x	x	436,1	8,6
	PO	28,9	9,6	49,9	7,4	65,0	1,5	x	x	178,1	15,7
	PI	57,0	10,4	76,5	2,3	34,2	3,3	x	x	191,6	6,2
	PIA	46,0	14,9	37,7	4,1	10,1	2,0	x	x	44,8	3,4
	PINA	6,7	2,5	34,3	8,6	18,2	0,7	x	x	109,5	6,4
COLETA 4	PT	146,4	3,0	344,5	27,6	x	x	446,2	41,6	305,9	32,3
	PO	37,3	6,0	88,3	9,2	x	x	163,1	22,3	107,9	5,7
	PI	65,9	0,2	163,3	8,8	x	x	332,8	28,1	151,0	7,7
	PIA	33,6	1,6	53,9	5,6	x	x	80,0	12,0	60,1	7,5
	PINA	27,6	1,4	85,9	7,8	x	x	124,3	3,3	67,5	4,7

Fonte: AUTOR DA DISSERTAÇÃO, (2018).

7 CONCLUSÕES

No presente estudo foram realizadas análises sobre o estoque total de fósforo e suas frações geoquímicas para os principais rios da cidade de São Roque, no qual considerando os resultados obtidos pode-se concluir que:

- Para análises físico-químicas o ponto G1 da coleta 2 foi o ponto com maior teor de umidade indicando maior porcentagem de sedimentos finos que foi confirmado pelo ensaio granulométrico que apresentou maior porcentagem frações finas para o mesmo ponto;
- Os ensaios de matéria orgânica também indicaram o ponto G1 da coleta 2 com maiores teores desse material que possui mais afinidade aos sedimentos finos, no entanto a maioria dos pontos apresentam características de sedimentos com composição inorgânica;
- Para a análise do pH os resultados apresentaram distribuição homogênea, sugerindo valores próximos a neutralidade podendo ocorrer retenção de fósforo estável nos sedimentos;
- Nos ensaios de fracionamento o ponto G1 do rio Guaçu foi o que apresentou as maiores concentrações de todas as formas de fósforo, um indicativo que este ponto é o que recebe as maiores poluentes e contribuições de esgoto no Município;
- A fração inorgânica PI foi a fração em maior concentração encontrada nos ensaios realizados, evidenciando influências de poluição antrópica;
- No fracionamento do fósforo inorgânico em apatítico e não apatítico observou-se que, entre essas frações, as maiores concentrações foram encontradas na forma inorgânica não apatítica (PINA) que é a fração biodisponível que pode influenciar na produção primária;
- Estes resultados contribuem com importantes informações sobre as condições ambientais dos rios de São Roque, evidenciando o potencial de

deposição de fósforo no sedimento de seus principais rios, elucidando as possíveis relações de causa e efeito do aporte de efluentes no ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo - ***Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440 graus Celsius***. Rio de Janeiro, 1996. (NBR 13600).

ADELI, A.; VARGO, J. J.; ROWE, D. E. Swine effluent irrigation rate and timng effects on Bermudagrass growt, nitrogen and phsphorus utilization, and residual soil nitrogen. ***Journal of Environmental Quality***, v.32, p.681-686, 2003. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12708693>>. Acessado em 10 de janeiro de 2018.

ALEXANDRE, M. R.; HUANG, Y.; MADUREIRA, L. A. S. avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da baía de babitonga, Santa Catarina, Brasil. ***Geochimica Brasiliensis***. v. 20(2), p. 208-218, 2006.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). ***Standard methods for the examination of water and wastewater***. 17 ed. Washington, DC, Estados Unidos: APHA/AWWA/WEF, 1995.

ANDRADE, G. R. P. ***Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira***. 2010. 187f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola superior de agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba – SP.

ANDRADE, L. N. “Autodepuração dos corpos d’água”. ***Sumário***. Vol. 5 v. 1984, p. 16, 2010.

ANTUNES, M.; DILLON, D. B.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de uma microbacia gaúcha. ***Geochim Brasiliensis***, 22, p.178-188, 2008.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction?. ***Analyst***, v. 133, p. 25-46, 2008.

BARRETO, L. V.; BARROS, F. M.; BONOMO, P.; ROCHA, F. A.; AMORIM, J. S. Eutrofização em rios brasileiros. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.16, p.21-67, 2013.

BARTH F. T.; BARBOSA W. E. **Recursos Hídricos**. 1999. Não publicado.

BCR Information. **The certification of the extractable contents (mass fraction) of phosphorus in freshwater sediments following a five-step extraction produce**, European Commission, 2001.

BELÓ, A. **Diagnóstico da concentração de metais em sedimentos**. 2008. 25f. TCC (Graduação em Química). Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2008.

BERBEL, G.B.B. **Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e plataforma continental sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímica**. 2008. 283f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.

BERNER, E. K.; BERNER, R. A. 1996. Global Environment: water, air and geochemical cycles. [S.l.:s.n.]. Prentice Hall. CHAMLEY, H. 1989. **Clay sedimentology**. 623.

BOERS, C.M.P.; RAASPHORTS, W.V.; MOLEN, D.T.V. Phosphorus Retention in Sediments. **Water Science and Technology**. v. 37, n.3, p. 31-39, 1998.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 02 set. 1981.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 001, Publicado no D. O. U de 17/02/1986. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_1986_001.pdf. Acessado em 20 de janeiro de 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 357, D.O.U. de 18/03/2005. 2005. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em 20 de janeiro de 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 454, D.O.U. de 08/1/2012. 2012. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acessado em 20 de janeiro de 2018.

CANUTO, F. A. B. ***Fracionamento químico de fósforo em testemunho de sedimento do reservatório macela, Itabaiana-Sergipe***. 2013. 53f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, SE.

CARVALHO, J. L. ***Governança da água no Estado de São Paulo: um estudo de caso do comitê de bacias hidrográficas dos Rios Sorocaba e Médio Tietê***. 2011, 270f. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental – PROCAM, Universidade de São Paulo, SP.

CAZATI, C. A. ***Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do complexo Estuarino de Paranaguá***. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos), Universidade Federal do Paraná Pontal do Paraná, PR.

CBH-SMT - Comitê de Bacias Hidrográficas do Rio Sorocaba e Médio Tietê (2017). Relatório de situação dos recursos hídricos. Disponível em: <<http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/events/CBH-SMT/6684/3brelatorio-situao-2018.pdf>>. Acesso em: 21 de setembro de 2018.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Disponível em <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/226>> Acessado em 10 de janeiro de 2018.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. ***Determinação da distribuição granulométrica***. L6 160, São Paulo.1995. Disponível em < <https://cetesb.sp.gov.br/normas-tecnicas-cetesb/normas-tecnicas-vigentes>> Acessado em 10 de janeiro de 2018.

CETESB & ANA. 2011. ***Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas***. Brasília, 2ª Edição: s.n., 2011. Disponível em:

<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>>. Acessado em 05 de janeiro de 2018.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo. Parte I Águas Doces**. São Paulo. 2015. Disponível em <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSuperficiais2015_Partel_25-07.pdf> Acessado em 10 de janeiro de 2018.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo, São Paulo. 2016**. Disponível em: < http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasInteriores_2017_02-06_VF.pdf> Acesso em 02 Junho 2018.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 27 mar. 2018.

CHESTER, R. Marine Geochemistry. **UnwinHyman**, 698p. London, 1990.

CLAESSEN, M.E.C. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. p.83. EMBRAPA, 1997.

CORRELL, D.L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. **Journal of Environmental Quality**. v. 27. pg. 262-266. 1998.

COTRIM, M. E. B. **Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público**. 2006. 236f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

COTTA, J. A. de O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 2003. 130f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Carlos, SP.

CUNHA, A. H. N. **Reúso de água no Brasil**. 2010. 50f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Gama Filho, Brasília, DF.

CUNHA, C. L. N.; FERREIRA, A. P. Mathematical modeling to assess the effects of organic waste dumping on sanitary conditions of environmental waters. **Caderno de Saúde Pública**, v. 22, n. 8, p. 1715-1725, 2006.

CURTIS, M. D.; SHIU, K.; BUTLER, W. M.; HUFFMANN, J. C. J. **Am. Chem. Soc.** 108, 3335. 1986

DIAS, J. M. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. **Uma Introdução à Oceanografia Geológica**. Universidade do Algarve, Faro, Portugal. 2004. 84p. Disponível em: <file:///C:/Users/acer/Downloads/JADAAAnliseSedimentareoConhecimentodosSistemasMarinhos-mergedred.pdf >. Acessado em 14 junho de 2017.

DiTORO, D. M. "Sediment Flux Modeling". **Wiley-Interscience**. Nova Iorque, 2001.

ESTÂNCIA TURÍSTICA DE SÃO ROQUE (Município). **Lei Complementar nº 39**, de 08 de novembro de 2006. São Roque, SP. Disponível em: <https://www.saoroque.sp.gov.br/arquivos/48_39.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2018.

ESTEVES, F.A. Fundamentos de Limnologia. **Interciência**. 2ª ed. 602p. Rio de Janeiro, RJ. 1998.

FEITOSA, F. A. C. et al. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3ª ed. 812 p. **LABHIDRO: CPRM**. Rio de Janeiro, RJ. 2008.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. DE; TEIXEIRA, A. S.; ARAÚJO, L. DE F. P.; ROSA, M. F.; PAULINO, W. D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J. C. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, p.399- 409, 2007.

FORSTNER, U. Contaminated sediments lectures, notes in earth sciences nº 21. **Springer-Verlag**, Berlim. 1989.

FRANZEN, M. **Dinâmica do fósforo na interface água-sedimento em reservatórios**. 2009. 244f. Tese (Doutorado em Hidráulica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Porto Alegre, RS.

GACHTER, R.; MEYERS, J. S.; MARES, A. A contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. ***Limnol. Oceanogr.*** v. 33, p.1542-1558, 1998.

GOMES, A.O.; AZEVEDO, A.D. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recente sediments of Campos do Goytacazes, RJ, Brazil. ***J. Braz. Chem. Soc.***, 14(3): 358-368, 2003.

HUTCHINSON, G. E. A. Treatise on Limnology. ***Geography, Physics and Chemistry***. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc.. v.1, 1957.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). 2010. ***Contagem da população – sistema de recuperação de informações municipais***.

Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm>>.

Acessado em 14 novembro 2018.

IPT. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT. ***Plano de bacia da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Sorocaba e Médio Tietê (UGRHI 10)***. Revisão para Atendimento da Deliberação CRH 62. 352 p. São Paulo, 2008.

JESUS, E. T. ***Distribuição e fracionamento de fósforo em sedimentos de manguezais do estuário do rio tibiri na Ilha do Maranhão, Região Amazônica***. 2013. 59 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA.

KIEHL, E.J. Fertilizantes orgânicos. São Paulo: ***Agronômica Ceres***. 492 p. 1985.

LAMPARELLI, M. C. ***Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento***. 2004. 238f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

Disponível em:

<www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/.../TeseLamparelli2004.pdf>.

Acessado em: 05 de setembro de 2017.

LIMA, J. V. ***Variáveis hidroquímicas e frações de fósforo na água de microbacias urbanas de Bom Jesus/PI***. 2010. 57f. Bom Jesus. TCC (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade Federal do Piauí, PI. Disponível

em:<https://s3.amazonaws.com/guiase/wpcontent/uploads/sites/171/2016/11/24104602/17_LimaUFPI.pdf>. Acesso em: 03 de setembro de 2017.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rev. Esc. Minas**, v. 54, n. 2, p. 155-159, 2001.

LIMA; A. J. B.; COSTA, G. R. L. X.; SOARES, L. P. C. Avaliação do Índice de Qualidade da Água (IQA) nos Reservatórios com Capacidade de Acumulação de Água Acima de 5 Milhões de Metros Cúbicos, Monitorados Pelo IGARN na Bacia Hidrográfica Apodí-Mossoró/Rn nos Anos de 2005 e 2006. **Anais. VIII Congresso de Ecologia do Brasil**, Caxambu – MG, 2007.

MACEDO, C.F.; SIPAÚBA-TAVARES, L.H. **Comunidade planctônica em viveiros de criação de peixes com distribuição sequencial**. Boletim do Instituto de Pesca, 31(1): 21-27. São Paulo, 2005.

MANSOR, M. T. C. **Potencial de poluição de águas superficiais por fontes não pontuais de fósforo na bacia hidrográfica do Ribeirão do Pinhal, Limeira/SP**. 2005. 189 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - FEA-UNICAMP. Campinas – SP.

MARENCO, R. A. & LOPES, N. F. Fisiologia Vegetal; fotossíntese, respiração, relações hídricas e nutrição mineral. In: Marengo, R. A. & Lopes, N. F. **Relações Hídricas; Nutrição Mineral**. UFV – Viçosa. 2005. P.165-331.

MARGALEF, R. Limnologia, **Omega**, Barcelona. 1010p.1983.

MARINS, R.V., PAULA FILHO, F.J. ROCHA, C.A.S. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe - costa nordeste oriental brasileira. **Química Nova**, v. 30. 2007. p.1208-1214.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, a N. The effects of soil carbon on phosphorus and sediment loss from soil trays by overland flow. **Journal of environmental quality**, v. 32, n. 1, p. 207–214, 2003.

MELO, V. F; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009.

MORAIS, J. L. R.; VIANA, M. A., COELHO, R. S. Avaliação dos índices de qualidade das águas dos principais rios do município de São Roque, SP. **Scientia Vitae**. v.2, n.7, ano 2, jan. 2015. p.40-49. Disponível em: <www.revistaifspsr.com/v2n7ano2_2015.htm>. Acessado em: 22 maio de 2018.

MOTA, S. **Introdução à engenharia ambiental**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária; 2003.

MOZETO, A. A. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. In: MOZETO, A. A., UMBUZEIRO, G. A., JARDIM, W. F. (orgs.). **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. p. 26 – 35.

NASS, D. P. O Conceito de Poluição. Revista Eletrônica de Ciências. Número 13, novembro de 2002. Disponível em: <http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art_13/poluicao.html>. Acesso em 26 de Agosto de 2017.

NETO, M. L. F.; FERREIRA, A. P. - Perspectivas da Sustentabilidade Ambiental Diante da Contaminação Química da Água: Desafios Normativos - **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente** - v.2, n.4, Seção 1. 2007.

NUNES, M. L. F. **Distribuição e Fracionamento do Fósforo nos Sedimentos dos Rios Bacanga e Anil na Ilha do Maranhão**. 2013. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão. São Luís – MA.

ODUM, E. P. **Fundamentos de Ecologia**. 7ª. Edição. Lisboa: Fundação Clouste Gulbenkian, 2004.

PAIXÃO, M. S. G. **Análise da acurácia das estimativas de posicionamento do nível freático e dos teores de umidade do solo com o emprego dos métodos de sísmica de refração rasa e georadar a partir de um estudo no campus da USP, São Paulo/SP**. 2005. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

PARDO P.; RAURET G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ J.F. Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure. ***Anal Bioanal Chemistry***, v.376. 2003. p. 248–254.

PAULA FILHO, F. J. ***Distribuição e Partição Geoquímica de Fósforo em Sedimentos Estuarinos do Rio Jaguaribe/Ce.*** 2004. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE.

PAULA FILHO, F. J.; DE MOURA, M. C. S.; MARINS, R. V. Fracionamento Geoquímico do Fósforo em Água e Sedimentos do Rio Corrente, Bacia hidrográfica do Parnaíba/PI. ***Rev. Virtual Química***, v.4 n.6, p. 623-640, 2012.

PERCIVAL, J. B. AND LINDSAY, P. J. Measurement of physical properties of sediments. In Mudroch, A.; Azcue, J. M.; and Mudroch, P. (Editors), ***Manual of Physico-Chemical Analysis of Aquatic Sediments: Lewis Publisher***, New York, pp. 21–34. 1996.

PEREIRA, L. L.; FREIRE, G. S. S.; AGUIAR, P. F.; FERNANDES, D.; GOMES, D. F. Geoquímica dos sedimentos lacustres - lagoas de Paripueira e do Sal no município de Beberibe – CE. ***Revista de Geologia***, v. 19, n. 2, p. 215-223, 2006.

PRADA, S. M.; OLIVEIRA, E. ***Distribuição de nutrientes (C, N e P) em testemunhos de sedimentos do reservatório das Graças, Cotia – SP.*** In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29. São Paulo – SP. 2006.

PREFEITURA DA ESTÂNCIA TURÍSTICA DE SÃO ROQUE. ***Revisão do Plano Diretor: caracterização ambiental e urbanística.*** São Roque, 2005. Volume 1. Disponível em:<http://www.saoroque.sp.gov.br/useruploads/files/caracteristicas_gerais/caracterizacao.pdf>. Acessado em 10 março de 2018.

PROTAZIO, L. TANAKA S.M.C.N; CAVALCANTE, P.R.S. Avaliação de procedimentos de extração sequencial de fósforo em sedimento. Universidade Federal do Maranhão - São Luis-MA, ***Revista Analytica***, nº 08, 2004.

QUEVEDO, C. M. G. ***As atividades do homem e a evolução da dinâmica do fósforo no meio ambiente***. 2009. 247f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. São Paulo- SP.

REIS, E. L. T. D ; COTRIM, M. E. B. ; BELTRAME FILHO, O; RODRIGUES, C. ; PIRES, M. A. F. . AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS EM CURSOS D'ÁGUA. In: ***Environmental and Health World Congresso***. Santos-SP, 2006.

RIVERA, E. A. C. ***Modelo sistemático para compreender o processo de eutrofização em um reservatório de água***. 2003.152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP.

ROSA, R. A. ***Influência das feições geomorfológicas: Estância Turística de São Roque-SP***. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geografia). Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR.

RUTTEMBERG, K. C. The Global Phosphorus Cycle. In: Biogeochemistry First Edition. ***Treatise of Geochemistry***. v. 8. 2005. p. 700.

SALOMONS, W; FÖRSTNER, U. Metals in hydrocycle. ***Springer-Verlag***. New York, 1984. p. 349.

SANTOS, E. B. ***Análise da Qualidade da Água de Rios do Município de São Roque/SP***. 2014. p.56. Trabalho de Conclusão do Curso (Licenciatura em Ciências Biológicas). Instituto Federal de São Paulo - São Roque – SP.

SANTOS, E. B. ***Relações hidroquímicas e avaliação de entradas antrópicas na qualidade das águas superficiais do Ribeirão Guaçu e afluentes, São Roque, SP***. 2018. 142 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

SANTOS, E. J. (). ***Determinação de nutrientes e contaminantes inorgânicos em café solúvel por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES)***. 1999. 141f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, USP, São Paulo-SP.

SAWYER, C.N., CARTY, P.L., PARKIN, G.F. **Chemistry for the Environmental Engineering**. McGraw-Hill Book Company. 4. ed. 658 p. 1994.

SCHAEFER, G. L. **Retenção e liberação de fósforo em sedimento de fundo de açudes e córregos de pequenas bacias hidrográficas em um assentamento de reforma agrária**. 2015. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – UFSM. Santa Maria-RS.

SILVA, I. S.; TOLEDO, M. C. M. Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê-região de Pirapora do Bom Jesus. **Geochimica Brasiliensis**, v. 11, n. 3, p. 243-259, 1997.

SILVA, J. G. O emprego rural e a mercantilização do espaço agrário. **São Paulo em Perspectiva**. v. 11, n.2, p. 50-64, 1997.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório**. 2003. 145f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SMITH, K. S.; HUCK, H. L. O. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits - Part A, In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M.J., eds. **Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologists**, 1999.

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends in Ecology and Evolution** 24: 201-207. 2009.

TUCCI, C. E. M. Águas urbanas. **Estudos Avançados**, v.22, n.63, p.1-16, 2008.

TUNDISI, J. G. Novas Perspectivas para a Gestão de Recursos Hídricos. Revista USP. São Paulo, n.70, p. 24 35, junho e agosto de 2003.

US-EPA – United States Environmental Protection Agency. **Methods of chemical analysis for water and wates**. Cincinnati: USEPA, 1971.

US-EPA – United States Environmental Protection Agency. **Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual**. USEPA, 2001.

VAZ, A. J.; LIMA, I. V. D. Imunotoxicologia dos Metais. In: F. A. D. Azevedo, A. A. D. M Chasin (Ed) ***Metais Gerenciamento da Toxicidade***: Editora Aterem, p 399-414, 2003.

VON SPERLING, M. ***Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos***. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1996. 452 p. ISBN 85-7041-114-6.

WETZEL, R. G. "Limnology", Lake and River Ecosystem. San Diego: *Academic Press*, 3.ed. 2001.

ANEXO 1 – Certificado do material de referência BCR - 684

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BCR[®] – 684

CERTIFICATE OF ANALYSIS

EXTRACTABLE PHOSPHORUS IN SEDIMENT FOLLOWING A FIVE-STEP EXTRACTION PROCEDURE			
	Mass fraction based on dry mass		
	Certified value [mg/kg] ¹⁾	Uncertainty [mg/kg] ²⁾	Number of accepted sets of results p
NaOH-extractable P	550	21	12
HCl-extractable P	536	28	13
Inorganic P	1113	24	15
Organic P	209	9	14
Conc.HCl-extract. P	1373	35	15
¹⁾ Unweighted mean value of the means of p accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory. The certified values are traceable to determinations by colorimetry. ²⁾ Half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in ¹⁾ .			

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 200 mg.

NOTE

This material has been certified by BCR (Community Bureau of Reference, the former reference materials programme of the European Commission). The certificate has been revised under the responsibility of IRMM.

Brussels, January 2001
Latest revision: April 2007

Signed: _____

Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Retieseweg 111
2440 Geel, Belgium

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of a sediment sample in a glass bottle containing about 35 g of powder.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

The method of final determination was colorimetry.

PARTICIPANTS

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (DE)
- Centre d'Etude du Machinisme Agricole du Génie Rural, Lyon (FR)
- European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute, Ispra (IT)
- Geological Survey of Finland, Espoo (FI)
- Institut National de Recherche Agronomique, Villenave d'Ornon (FR)
- Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Bouguenais (FR)
- The Macaulay Land Use Research Institute, Aberdeen (GB)
- Universidad de Barcelona, Depto. de Química Analítica, Barcelona (ES)
- Universidad de Córdoba, Depto. de Química Analítica, Córdoba (ES)
- Universidade Nova, Disciplinas de Ecologie Aquatica, Monte da Caparica (PT)
- Université de Montpellier, Dept. des Sciences de l'Environnement, Montpellier (FR)
- University of Gent, Dept. of Applied Analytical and Physical Chemistry, Gent (BE)
- University of Wageningen, Dept. of Environmental Sciences, Wageningen (NL)
- University of Hamburg-Harburg, Hamburg (DE)
- University of Uppsala, Erken Laboratory, Uppsala (SE)

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

This material is intended for analytical purposes, but should not be used for calibration.

Before a bottle is opened, it should be shaken manually so that the material is re-homogenised. The sample must be used as it is from the bottle. The correction to dry mass should be made on a separate portion of 1 g which should be dried in an oven at (105 ± 2) °C for 2-3 h until constant mass is attained. The analysis must be carried out following strictly the extraction protocol given in the certification report.

STORAGE

The bottles may be kept closed at + 4 °C. The material picks up moisture when in prolonged contact with humid air. Therefore, after having been opened, the bottle with remaining material should be stored in a dry empty dessicator.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its subsidiaries, its contractors nor any person acting on their behalf.

(a) make any warranty or representation, express or implied that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM or any of its subsidiaries.

NOTE

A technical report on the production of BCR-684 is available on the internet (<http://www.irmm.jrc.be>). A paper copy can be obtained from IRMM on request.