



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

**ELISÂNIA KELLY BARBOSA FONSECA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO E INTERFERÊNCIA  
ANTROPOGÊNICA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FÓSFORO EM  
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO  
RIO JAPARATUBA**

***EVALUATION OF CONTAMINATION AND ANTHROPOGENIC  
INTERFERENCE THROUGH PHOSPHORUS ANALYSIS IN  
SURFACE SEDIMENTS OF THE JAPARATUBA RIVER  
HYDROGRAPHIC BASIN***





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

**ELISÂNIA KELLY BARBOSA FONSECA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO E INTERFERÊNCIA  
ANTROPOGÊNICA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FÓSFORO EM  
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO  
RIO JAPARATUBA**

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

**Orientadora: Profa. Dr<sup>a</sup>. Elisângela de Andrade Passos**

***EVALUATION OF CONTAMINATION AND ANTHROPOGENIC  
INTERFERENCE THROUGH PHOSPHORUS ANALYSIS IN  
SURFACE SEDIMENTS OF THE JAPARATUBA RIVER  
HYDROGRAPHIC BASIN***

*Master dissertation presented to the PostGraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe, to obtain MSc. in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

F676a Fonseca, Elisânia Kelly Barbosa  
Avaliação da contaminação e interferência antropogênica através da análise de fósforo em sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do rio Japaratuba = Evaluation of contamination and anthropogenic interference through phosphorus analysis in surface sediments of the Japaratuba river hydrographic basin / Elisânia Kelly Barbosa Fonseca ; orientadora Elisangela de Andrade Passos. – São Cristóvão, SE, 2021.  
68 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Química. 2. Poluição. 3. Japaratuba, Rio (SE). 4. Eutrofização.  
5. Análise multivariada. I. Passos, Elisangela de Andrade. II. Título.

CDU 544:502.51



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



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Elisânia Kelly Barbosa Fonseca apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 29/01/2021.

*Elisângela de Andrade Passos*

---

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

*Marcelo da Rosa Alexandre*

---

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre  
Departamento de Química - UFS

*Carlos Alexandre Borges Garcia*

---

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

## RESUMO

Ambientes aquáticos têm sido desequilibrados pela deposição e acúmulo de algumas espécies químicas como o fósforo (P), que apesar de ser um nutriente essencial, pode ser também contaminante e gerar impactos ao meio ambiente. O principal problema gerado pela deposição excessiva desse elemento é a eutrofização dos corpos hídricos. Dessa forma, faz-se necessário avaliar a concentração de fósforo em ambientes aquáticos. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a contaminação e interferência antropogênica por fósforo em sedimentos superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba (BHRJ), estado de Sergipe, nordeste do Brasil. Foram coletadas amostras de sedimentos superficiais em vinte pontos distribuídos ao longo da bacia e seus principais afluentes: rios Japaratuba Mirim e Siriri. Para o fracionamento de fósforo nas amostras foi empregado o protocolo de extração *Standards Measurements and Testing* (SMT). O teor de P nos extratos foi determinado por espectrometria de absorção molecular na região do UV-VIS, com base no método do azul de molibdênio. A metodologia de extração mostrou-se eficiente, com porcentagem de concordância para os valores encontrados entre 99 e 104 % no material de referência certificado de sedimento (BCR 684). A concentração total de P nas amostras variou entre 65 e 987  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , a fração inorgânica esteve entre 33 e 900  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , na fração orgânica entre 19 e 159  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e nas frações apatita entre 21 e 850  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e não-apatita entre 28 e 248  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . As maiores concentrações ocorreram nos pontos P3, P5 e P18. Estes pontos localizam-se em regiões que recebem a maior contribuição de efluentes da BHRJ, com destaque aos de origem agrícola. Através do índice de poluição por fósforo, os pontos P3, P5 e P18 foram classificados como moderadamente poluídos, já que o teor total de P esteve entre 500 e 1300  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , em contrapartida, os demais pontos foram classificados como não poluídos ( $P < 500 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Após aplicação da análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA), foi verificado que os pontos de amostragem da BHRJ foram divididos em dois grupos. O primeiro formado pelos pontos P3, P5 e P18, com maiores concentrações das formas de fósforo, enquanto o segundo grupo aglomerou os demais pontos, onde foram encontrados os menores valores de concentração do elemento. Diante do exposto, os resultados sugerem que os pontos P3, P5 e P18 sofrem a maior interferência ambiental frente aos demais pontos devido, principalmente, às atividades antropogênicas desenvolvidas na BHRJ.

**Palavras-chave:** Fracionamento químico. Poluição. Eutrofização. Protocolo SMT. Ambiente aquático. Análise Multivariada.

## ABSTRACT

*Aquatic environments have been unbalanced by the deposition and accumulation of some chemical species such as phosphorus (P), which despite being an essential nutrient, can be also a contaminant and generate impacts to the environment. The main problem generated by the excessive deposition of this element is the eutrophication of water bodies. Thus, it is necessary to evaluate the concentration of phosphorus in aquatic environments. Therefore, this study aimed to evaluate the contamination and anthropogenic interference by phosphorus in surface sediments of the Rio Japaratuba River Basin (BHRJ), Sergipe state, northeastern Brazil. Surface sediment samples were collected on twenty points distributed along the basin and its main tributaries: Japaratuba Mirim and Siriri rivers. For the fractionation of phosphorus in the samples, the Standards Measurements and Testing (SMT) extraction protocol was used. The P content in the extracts was determined by molecular absorption spectrometry in the UV-VIS region, based on the molybdenum blue method. The extraction methodology proved to be efficient, with a percentage of agreement for the values found between 99 and 104% in the certified sediment reference material (BCR 684). The total concentration of P in the samples varied between 65 and 987  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , the inorganic fraction was between 33 and 900  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , in the organic fraction between 19 and 159  $\mu\text{g.g}^{-1}$  and the apatite fractions between 21 and 850  $\mu\text{g.g}^{-1}$  and non-apatite between 28 and 248  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . The highest concentrations occurred at points P3, P5, and P18. These points are located in regions that receive the largest contribution of effluents from BHRJ, especially those of agricultural origin. Through the phosphorus pollution index, points P3, P5 and P18 were classified as moderately polluted, since the total P content was between 500 and 1300  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , on the other hand, the other points were classified as unpolluted. ( $P < 500 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). After applying principal components analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA), it was verified that the BHRJ sampling points were divided into two groups. The first was formed by the points P3, P5, and P18, with higher concentrations of the forms of phosphorus, while the second group agglomerated the other points, where the lowest values of concentration of the element were found. Given the above, the results suggest that points P3, P5, and P18 suffer the greatest environmental interference compared to the other points, mainly due to anthropogenic activities carried out at BHRJ.*

**Keywords:** *Chemical fractionation. Pollution. Eutrophication. SMT protocol. Aquatic environment. Multivariate analysis.*

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Fósforo em sedimentos.....	13
1.2	Processo de Eutrofização .....	14
1.3	Extração de fósforo .....	16
1.4	Técnicas de determinação de fósforo .....	16
1.5	Análise quimiométrica .....	17
1.5.1	Análise de componentes principais.....	18
1.5.2	Análise de agrupamento hierárquico .....	19
1.6	Índice de Poluição por Fósforo.....	19
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo Geral .....	21
2.2	Objetivos Específicos .....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
3.1	Área de estudo.....	22
3.2	Amostragem e preparo de amostras.....	24
3.3	Equipamentos .....	26
3.4	Reagentes e soluções.....	27
3.5	Fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico .....	27
3.6	Fracionamento de fósforo apatita e não-apatita.....	29
3.7	Determinação das concentrações de fósforo .....	30
3.9	Limites de detecção e quantificação .....	31
3.10	Determinação do teor de matéria orgânica .....	32
3.11	Determinação da eficiência do método .....	32
3.12	Análise estatística dos dados.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
4.1	Qualidade das análises .....	34

4.2	Determinação das concentrações de fósforo nos sedimentos .....	35
4.3	Índice de poluição por fósforo .....	43
4.4	Determinação dos teores de Fe, Al, Ca e MO.....	45
4.5	Análise de correlação.....	47
4.6	Análise quimiométrica .....	49
4.6.1	Análise de componentes principais .....	49
4.6.2	Análise de agrupamento hierárquico .....	54
5	CONCLUSÕES.....	57
6	PERSPECTIVAS .....	59
7	REFERÊNCIAS .....	60

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Bacias hidrográficas do Estado de Sergipe.....	22
<b>Figura 2-</b> Pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio Japarutuba. ....	25
<b>Figura 3 -</b> Esquema do fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico utilizando o protocolo SMT.....	28
<b>Figura 4 -</b> Esquema do fracionamento de fósforo apatita e não-apatita utilizando o protocolo SMT. ....	30
<b>Figura 5-</b> Fracionamento das formas de PT, PI e PO em sedimentos distribuídos na bacia hidrográfica do rio Japarutuba. ....	39
<b>Figura 6-</b> Porcentagem de fósforo orgânico e inorgânico no teor de fósforo total em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba. ....	39
<b>Figura 7-</b> Fracionamento das formas de PNAP e PAP em sedimentos distribuídos na bacia hidrográfica do rio Japarutuba.....	40
<b>Figura 8-</b> Porcentagem de fósforo apatita e não-apatita no teor de fósforo inorgânico em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba.....	41
<b>Figura 9-</b> Somatório das concentrações das frações inorgânica e orgânica comparadas à fração total de fósforo. ....	42
<b>Figura 10-</b> Somatório das concentrações das frações apatita e não-apatita comparadas à fração inorgânica de fósforo. ....	43
<b>Figura 11-</b> Classificação dos pontos de amostragem da bacia hidrográfica do rio Japarutuba, de acordo com o índice de poluição por fósforo.....	45
<b>Figura 12-</b> Percentual de variância explicada para cada componente principal. ....	51
<b>Figura 13-</b> Gráfico de <i>loadings</i> das duas primeiras componentes principais para as variáveis determinadas nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba. ....	52
<b>Figura 14-</b> Gráfico de <i>scores</i> das duas primeiras componentes principais para as concentrações das variáveis determinadas nos pontos de amostragem da bacia hidrográfica do rio Japarutuba. ....	53
<b>Figura 15-</b> Dendograma da HCA para os grupos formados pela dissimilaridade das distâncias euclidianas em relação aos pontos de amostragem dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba. ....	55

**Figura 16-** Dendograma da HCA para os grupos formados pela dissimilaridade das distâncias euclidianas em relação aos teores das variáveis analisadas nos pontos de amostragem dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.

..... 56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos sedimentos pelo índice de poluição por fósforo. 20	
<b>Tabela 2</b> - Localização geográfica dos pontos de amostragem dos sedimentos coletados na bacia hidrográfica do rio Japarutuba. .... 26	26
<b>Tabela 3</b> - Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais..... 27	27
<b>Tabela 4</b> - Porcentagem de concordância do material de referência certificado BCR-684 e limites de detecção e quantificação das formas de fósforo determinadas utilizando o protocolo de extração SMT (média $\pm$ desvio padrão, n=3)..... 34	34
<b>Tabela 5</b> - Concentrações de fósforo total, inorgânico, orgânico, apatita e não-apatita, e somatório das frações total e inorgânica nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba (média $\pm$ desvio padrão, n=3). .... 36	36
<b>Tabela 6</b> - Teores totais médios de Fe, Al, Ca e MO dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba (média $\pm$ desvio padrão, n=3). .... 46	46
<b>Tabela 7</b> - Matriz de correlação de Pearson entre os teores das frações de fósforo, Fe, Al, Ca e MO nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba (n=20)..... 48	48
<b>Tabela 8</b> - Variância percentual das componentes principais calculadas para os dados da matriz original. .... 50	50
<b>Tabela 9</b> - Coeficientes das variáveis extraídas das componentes principais. . 51	51

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ANA	Agência Nacional de Águas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GC1	Grupo de Bacias Costeiras 1
GC2	Grupo de Bacias Costeiras 2
GPS	Sistema de Posicionamento Global do inglês, <i>Global Positioning System</i>
HCA	Análise de Agrupamento Hierárquico do inglês, <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado do inglês, <i>Mass Spectrometry with Inductively Coupled Plasma</i>
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado do inglês, <i>Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LQA	Laboratório de Química Analítica Ambiental
MO	Matéria Orgânica
MRC	Material de Referência Certificado
N	Nitrogênio
P	Fósforo
PC	Componente Principal do inglês, <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componentes Principais do inglês, <i>Principal Component Analysis</i>
PI	Fósforo Inorgânico
PPI	Índice de Poluição por fósforo do inglês <i>Phosphorus Pollution Index</i>
PO	Fósforo Orgânico
PT	Fósforo Total
SEMARH	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos

SMT	Medições e Testes de Padrões do inglês, <i>Standards Measurements and Testing</i>
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos do inglês, United States Environmental Protection Agency

*Dedico este trabalho à minha família,  
Ireno (in memoriam), Edinalva, Maiara e Naiara  
Por todo amor e por serem sempre os meus maiores incentivadores.*

*“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe”*

(Clarice Lispector)

## AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus pela vida e pelas oportunidades que me foram dadas. Uma delas é a realização desse trabalho e, como ninguém faz nada sozinho, gostaria de externar minha gratidão a todos que contribuíram de alguma forma.

À minha mãe, Edinalva, e minhas irmãs, Maiara e Naiara, por todo amor, incentivo e compreensão dedicados a mim, obrigada. Saibam que foram fundamentais para continuar. Amo vocês!

À minha orientadora, Elisangela, pela confiança, paciência, disponibilidade em orientar e pelos conhecimentos compartilhados. Obrigada também pela amizade, conselhos e todo incentivo durante o meu processo de formação, afinal foram mais de seis anos trabalhando juntas. Não é à toa que dizem que é a minha mãe, e é assim que a considero, uma mãe científica rs. Obrigada por tudo!

Ao professor Carlos Alexandre, sou grata pelas contribuições neste trabalho e oportunidades junto ao LQA. Aproveito para agradecer também à toda equipe do LQA e LTMA, pela convivência, auxílio e momentos de descontração, vocês são demais! Em especial, à Silvano, sempre gentil, nunca poupou esforços para me ajudar. À Ailton, Joel e Thayná, pela companhia e ajuda durante os experimentos. À todos, muito obrigada, sempre vou lembrar de vocês com carinho!

Aos amigos e colegas do mestrado, por dividirem os momentos e por todo apoio, obrigada! Especialmente Jeisi, Clécia, Iasmin e Vagnan.

Aos técnicos da graduação, Amanda, Augusto, Fabrício e Karina, pelas inúmeras vezes que precisei utilizar algum equipamento ou material, e vocês sempre foram gentis, obrigada. À dona Edinalva, pela amizade durante todo esse tempo.

À Val e Hélder, obrigada por sempre estarem dispostos a ajudar, sem dúvidas, vocês foram muito profissionais e solícitos, nunca mediram esforços para me auxiliar em todas as etapas.

Aos professores que fazem parte do PPGQ. Sobretudo, ao professor Marcelo pelas suas valiosas sugestões neste trabalho.

À todos que contribuíram, direta ou indiretamente: Julian, Bruno, Robert, Lukas e todos os meus amigos, vocês são especiais, obrigada pela torcida.

À FAPITEC, pelo apoio financeiro durante todo o desenvolvimento do trabalho, inclusive durante a pandemia.

Obrigada!

## 1 INTRODUÇÃO

Os níveis de poluição, assim como seus impactos ambientais, têm sido motivo de preocupação devido à interferência na qualidade de vida humana e do meio ambiente de forma geral. Destacam-se, atualmente, a poluição da água, do solo e do ar. Com o passar do tempo tem-se percebido que os problemas relacionados à poluição nos ecossistemas têm se agravado pelo aumento das deposições de espécies químicas nocivas à biota.

O ecossistema aquático destaca-se por ser notavelmente o mais impactado, tendo em vista a sua susceptibilidade e fragilidade a exposições de material contaminante. Além disso, este requer uma atenção especial, uma vez que a água é um recurso essencial para toda e qualquer forma de vida na Terra; sem falar da grande importância dos recursos hídricos para o desenvolvimento das diversas atividades econômicas, que vão desde a agricultura a atividades industriais. Ainda nesse contexto, estão os rios, lagos e reservatórios que são os sistemas bióticos mais poluídos por ações antrópicas. Como consequência da poluição de corpos hídricos, a qualidade da água é comprometida, acarretando diversos problemas que acabam ameaçando as espécies do *habitat* aquático e a própria saúde humana.

Dentre as espécies químicas causadoras de contaminação hídrica destaca-se o fósforo, que apesar de ser um nutriente essencial em processos vitais é também considerado contaminante se depositado de forma excessiva, apresentando risco à biota aquática. O principal problema associado à deposição desse elemento é o crescimento anormal de plantas em ambientes aquáticos, originando um processo denominado de eutrofização. E os fatores que mais contribuem para este processo são de origem antrópica, geralmente oriundos de descargas de efluentes industriais e domésticos (esgotos), assim como carreamento de fertilizantes e defensivos agrícolas.

Por esses motivos, faz-se necessário a avaliação das concentrações do fósforo em ambientes aquáticos, bem como a sua distribuição nos sedimentos superficiais. E para isso utiliza-se métodos de extração e técnicas de determinação adequadas, além de empregar técnicas estatísticas para

correlacionar os resultados obtidos e avaliar as variáveis estudadas para verificar possível interferência de poluição por fósforo no corpo hídrico analisado.

### **1.1 Fósforo em sedimentos**

Os sedimentos são constituídos de compostos orgânicos e minerais aos quais estão associados diferentes íons. Entre esses constituintes encontrados nos sedimentos está o fósforo [1, 2]. O fósforo (P) é um elemento não metálico do 15º grupo da tabela periódica e, devido à sua alta reatividade, não é encontrado livre na natureza em sua forma elementar, no entanto pode ser encontrado em diferentes minerais (principalmente fosfato) em todo o mundo, e predominantemente em rochas sedimentares [3]. Dessa forma, é um elemento abundante da crosta terrestre, aproximadamente 0,12%. [1, 2]. Além disso, o fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida na Terra, devido à sua participação em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos. Apesar de o fósforo participar dos processos vitais, também pode ser considerado um poluente, se depositado de forma excessiva em águas superficiais, por exemplo [4].

O aporte excessivo de fósforo em corpos d'água está relacionado à sua capacidade de limitar a produção primária de constituintes aquáticos, pois em condições normais a quantidade de fósforo disponível naturalmente em suas frações orgânicas e inorgânicas, regula de forma equilibrada o crescimento da população de plantas, algas e organismos nos ambientes aquáticos. Fatores como disponibilidade, deposição e acúmulo do elemento limitante podem gerar um aumento exponencial no crescimento populacional desses organismos. Conseqüentemente, há um desenvolvimento considerável da massa orgânica gerada, que quando depositada no fundo dos corpos d'água, será decomposta pelos organismos decompositores aeróbios [5].

O aumento da população bacteriana e de algas verdes (fotossintéticas) causado pelo excesso do fósforo em ambientes aquáticos, origina um processo denominado de eutrofização [6]. Como consequência disso, as características químicas destes ambientes são alteradas como cheiro, sabor e cor, comprometendo assim a saúde humana e a diversidade do meio ambiente [7].

A maior contribuição de fósforo é de origem antrópica, principalmente nas formas inorgânicas, decorrente do uso de fertilizantes químicos nos solos e/ou descarga de esgotamentos sanitários não tratados. Esses efluentes contêm polifosfatos dos produtos de limpeza, ortofosfatos e fosfatos inorgânicos condensados [1, 8]. Além disso, o fósforo também pode ser proveniente de efluentes gerados por atividades industriais, as quais utilizam polifosfatos para o abrandamento da água com a finalidade de controlar as incrustações nas caldeiras, assim como evitar a formação de precipitados e corrosão [1].

No ambiente aquático, a quantidade de fósforo presente depende de alguns fatores como a retenção, a liberação e a carga externa de fósforo nos sedimentos, onde geralmente a concentração desse nutriente é maior pois estes têm capacidade de adsorver os compostos que são depositados na água. A liberação de fósforo depende da concentração, da distribuição, da intensidade dos processos biológicos na interface água-sedimento, bem como as condições hidrológicas [9]. E, além disso podem influenciar de forma direta a disponibilidade desse elemento para a coluna d'água, fatores como pH, potencial redox, temperatura e população bacteriana [10].

No estudo realizado por Xiang e Zhou no lago Poyang na China, eles reúnem informações, e afirmam que nem todo o fósforo pode ser libertado dos sedimentos, pois a liberação desse elemento depende da sua composição [9]. O P nos sedimentos pode apresentar várias formas, e cada uma delas têm biodisponibilidades diferentes e, portanto, potencialidades diferentes que podem impactar a eutrofização [11, 12].

## **1.2 Processo de Eutrofização**

Devido a deposição excessiva de resíduos oriundos de atividades domésticas, agrícolas e industriais, vários problemas têm sido gerados, pelo aumento na deposição de elementos nutrientes que provocam a eutrofização, como é o caso do fósforo e nitrogênio, dentre outros impactos negativos gerados em ambientes aquáticos [13].

Apesar de ser um fenômeno natural, a eutrofização tem sido intensificada por meio das atividades antrópicas. Os principais problemas

causados por esse fenômeno são: anaerobiose no corpo d'água, mortandade da fauna, toxicidade de algas, dificuldade e alto custo para o tratamento da água, dentre outros. Geralmente o processo de eutrofização ocorre em ambientes lênticos (parados ou com pouco movimento), como lagos e reservatórios. Já em ambientes lóticos, como rios por exemplo, esse processo ocorre em menor proporção, devido às condições ambientais como turbidez e elevadas velocidades da água [14, 15].

A eutrofização tornou-se um grande problema ambiental em todo o mundo devido a alterações significativas nos ciclos dos nutrientes fósforo e nitrogênio (N). Atividades antrópicas, como agricultura, industrialização e desenvolvimento urbano, têm sido associadas ao aumento de insumos de nutrientes e matéria orgânica em rios, lagos e estuários, o que pode afetar negativamente a qualidade da água, a produtividade e a estrutura trófica [13].

Ni *et. al.* (2020) em seus estudos realizados em alguns lagos na China mostraram que a relação entre as várias formas de fósforo em sedimentos e a eutrofização dos lagos é proveniente principalmente do desenvolvimento de atividades antropogênicas [16]. Nesse contexto, estudos mostram que a eutrofização na China tornou-se um dos problemas críticos de poluição dos corpos hídricos [16, 17]. Nos Estados Unidos e no Canadá, desde a primeira metade do século XX, são desenvolvidas pesquisas e programas para controle e manejo do estado trófico, principalmente dos lagos, reservatórios e estuários [18].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de acordo com a Resolução nº 454 de 1º de novembro de 2012, estabelece valores orientadores para a destinação de sedimentos dragados, que são materiais retirados ou deslocados do leito dos corpos d'água decorrente da atividade de dragagem. A regulamentação determina o valor alerta para concentração de fósforo total de 2000  $\mu\text{g.g}^{-1}$  [19].

Dessa forma, é importante estudar as formas de fósforo presente nos sedimentos bem como seus efeitos ambientais, e, além disso, é imprescindível compreender o destino e seu transporte nos sedimentos quando se deseja planejar a recuperação de um corpo d'água impactado [11, 12]. Para isso são utilizados métodos de extração e fracionamento de fósforo.

### 1.3 Extração de fósforo

Uma contribuição para o conhecimento da distribuição e mobilidade das várias formas de fósforo em sedimentos é o procedimento para determinação das frações do fósforo. Devido à grande variedade de métodos utilizados para o fracionamento de P, faltava uniformidade dos métodos e isso dificultava a comparação dos resultados obtidos. Diante disso, em 2001, a Comissão Europeia propôs um protocolo harmonizador para fracionamento de fósforo em sedimentos de água doce, com a finalidade de obter confiabilidade nos resultados, denominado de protocolo *Standards Measurements and Testing* (SMT) [20–22], que é uma versão modificada do método proposto por Williams e seus colaboradores [23].

O protocolo SMT tem sido utilizado em fracionamento de fósforo em lodos de esgoto e em amostras de sedimento e consiste em um procedimento que produz cinco frações de fósforo não sequencial: total, inorgânico, orgânico, não-apatita e apatita. Além de fracionar o fósforo, o protocolo SMT permite verificar a eficiência do fracionamento por meio de material de referência certificado, o BCR 684 [20, 21].

### 1.4 Técnicas de determinação de fósforo

Para a determinação de fósforo em sedimentos têm sido utilizadas as técnicas espectroanalíticas como espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, do inglês *Mass Spectrometry with Inductively Coupled Plasma* (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, do inglês *Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma* (ICP-OES) e espectrometria de absorção molecular na região do UV-Vis, do inglês *molecular absorption spectrometry in the UV-Vis region* [5].

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é uma das técnicas mais importantes para a análise elementar, devido a seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos analisados e alto grau de seletividade [24]. Essa técnica é geralmente utilizada para análise multielementar, é rápida e além disso garante mais precisão e exatidão quando comparada às técnicas monoelementares. E, apesar de todas as vantagens que a técnica ICP-MS oferece, possui um alto custo agregado [5, 25, 26].

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente também é de análise rápida e multielementar assim como a ICP-MS. A técnica é baseada na medida de emissão óptica quando os átomos são excitados no plasma com uma temperatura entre 8.000 a 10.000 °C. Apesar de fornecer análises precisas e confiáveis, não é tão viável a utilização dessa técnica quando há apenas um analito de interesse, por conta do alto custo agregado [5, 26].

A espectrometria de absorção molecular na região do UV-Vis é baseada na absorção da radiação eletromagnética, cujo espectro compreende a faixa de 200 a 880 nm. É uma técnica relativamente simples, mas com várias aplicações, além disso, possui baixo custo agregado em relação às técnicas citadas anteriormente [5, 27].

Diante disso, a espectrometria de absorção molecular na região do UV-Vis foi a técnica utilizada para a determinação das concentrações de fósforo neste trabalho, já que esta garante precisão e exatidão para a faixa de concentrações consideradas. As técnicas de análise quimiométrica: a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA) foram empregadas na avaliação dos teores de P e outros parâmetros nas amostras de sedimentos.

### **1.5 Análise quimiométrica**

A quimiometria é uma ciência que pode ser descrita como a interação entre métodos matemáticos e estatísticos nos processos de análises químicas. Esta foi desenvolvida como consequência da mudança nos dados obtidos com o surgimento de novas técnicas analíticas e de microprocessadores. O seu avanço ocorreu no século XXI com o desenvolvimento de softwares por várias empresas que promoveram a intelectualização na construção de equipamentos, e conseqüentemente o aprimoramento do método analítico de dados [28].

Atualmente a quimiometria desempenha um papel importante na química analítica, pois auxilia na análise exploratória de dados analíticos através de métodos de agrupamento. Nesse contexto, as ferramentas quimiométricas

tentam encontrar e explicar relações entre as amostras e as variáveis em um determinado conjunto de dados [28, 29].

A análise multivariada, que é uma ferramenta quimiométrica, é utilizada com o objetivo de determinar todas as variações na matriz de dados, cuja análise baseia-se nas correlações entre as variáveis medidas e amostras em um grupo, que permite extrair informações que a análise univariada não consegue explicar [30]. Dentre os métodos de análise multivariada destacam-se dois: análise de componentes principais, do inglês *Principal Component Analysis* (PCA) e análise de agrupamento hierárquico, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA). Estes métodos baseiam-se nas semelhanças ou divergências entre amostras e variáveis em uma determinada matriz de dados [28, 29, 31].

#### 1.5.1 *Análise de componentes principais*

A PCA é uma ferramenta que visa representar a variação presente no conjunto de dados usando um pequeno número de fatores ou variáveis, e mantêm as informações contidas nos dados originais. Para análise visual, geralmente bidimensional, é construída uma projeção com os dados das amostras e as variáveis do sistema em eixos que são denominados de componentes principais, do inglês *Principal Components* (PC), cujos resultados são os gráficos de *score* e *loadings* [28, 31].

Na análise, cada PC é a combinação linear que leva em conta a variação máxima de dados e fornece uma aproximação unidimensional a elas, dessa forma, a primeira PC representa o maior percentual da variância total do sistema. A segunda PC é ortogonal à primeira e fica na direção da maior variação restante, e assim sucessivamente, até que a variância total seja atingida, levando em conta a porcentagem de variância de cada uma das demais componentes [29, 31].

### 1.5.2 Análise de agrupamento hierárquico

A HCA é uma técnica multivariada que organiza as variáveis e as amostras com base em suas características. Estas são agrupadas e classificadas de acordo com sua similaridade no espaço bidimensional. Como resultado desses agrupamentos é gerado um gráfico denominado dendograma, que fornece as hierarquias entre os aglomerados de acordo com as correlações de similaridade entre o conjunto de dados. Os grupos hierárquicos formados exibem alta heterogeneidade entre si, porém alta homogeneidade nos subgrupos originados [28, 31].

Além disso, na HCA a similaridade é relacionada com as distâncias entre os dados, de forma que quando estes apresentam valores semelhantes, numericamente as amostras estão próximas umas das outras no espaço, e assim os objetos amostrais com alta similaridade têm também alta proximidade [28].

Alguns trabalhos na literatura utilizaram análise quimiométrica como ferramenta para avaliar a distribuição de elementos em amostras de sedimentos em rios, lagos, reservatórios, bacias hidrográficas. Silva (2019) em seu trabalho utilizou tanto a PCA quanto a HCA para avaliar os teores de metais em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba (mesma área de estudo do presente trabalho) [30]. Canuto (2013), estudou o fracionamento de fósforo em sedimentos do Reservatório Macela em Itabaiana-SE, e utilizou a PCA para verificar a similaridade entre suas amostras [5]. Marins *et. al.* (2004) também avaliou fósforo em sedimentos estuarinos do rio Jaguaribe-CE utilizando métodos multivariados [8].

## 1.6 Índice de Poluição por Fósforo

O Índice de Poluição por Fósforo, do inglês *Phosphorus Pollution Index* (PPI) é um parâmetro utilizado para avaliar o grau de poluição em sedimentos. Esse índice pode ser dividido em três categorias de poluição [32], como pode ser visto na Tabela 1. A classificação é baseada na concentração de fósforo total (PT) em sedimentos, para PT menor que  $500 \mu\text{g.g}^{-1}$  os sedimentos classificam-

se como não poluídos, já valores de PT entre 500 e 1300  $\mu\text{g.g}^{-1}$  classifica nível de poluição moderada, para valores de PT maiores que 1300  $\mu\text{g.g}^{-1}$  os sedimentos são classificados como altamente poluídos.

**Tabela 1** - Classificação dos sedimentos pelo índice de poluição por fósforo.

Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Categoria de poluição
PT < 500	Não poluído
500 < PT < 1300	Moderadamente poluído
PT > 1300	Altamente poluído

**Fonte:** Adaptada de Zhang *et. al.*, 2008 [32].

Diante do exposto, este trabalho visou estudar a bacia hidrográfica do rio Japaratuba, localizada na região Nordeste do Brasil, no estado de Sergipe. Esta bacia banha 18 municípios sergipanos e tem um papel importante tanto no abastecimento público de água, quanto para o desenvolvimento de atividades agrícolas e industriais, que desempenham forte influência na economia do estado [33]. Estudos anteriores realizados por Silva (2019), Cruz *et al.* (2019), Maynard *et al.* (2015), Aragão *et al.* (2011) mostram que a qualidade ambiental da região tem sido impactada por influência das atividades que são desenvolvidas [30],[34],[33],[35].

Nesse sentido, o presente trabalho busca determinar os teores das frações de fósforo nos sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do rio Japaratuba, por ser um tema ainda não explorado de forma detalhada na área. E a partir disso, avaliar possível interação antropogênica em relação às variáveis estudadas, considerando as seguintes hipóteses:

- O protocolo SMT é útil na avaliação do fósforo em sedimentos?
- Os níveis de fósforo no rio Japaratuba estão de acordo com a legislação vigente?
- Qual a relação ou contribuição humana na contaminação desse recurso hídrico?

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a contribuição antropogênica em relação ao acúmulo de fósforo em vinte pontos de coleta de sedimentos superficiais da Bacia Hidrográfica do rio Japarutuba.

### **2.2 Objetivos Específicos**

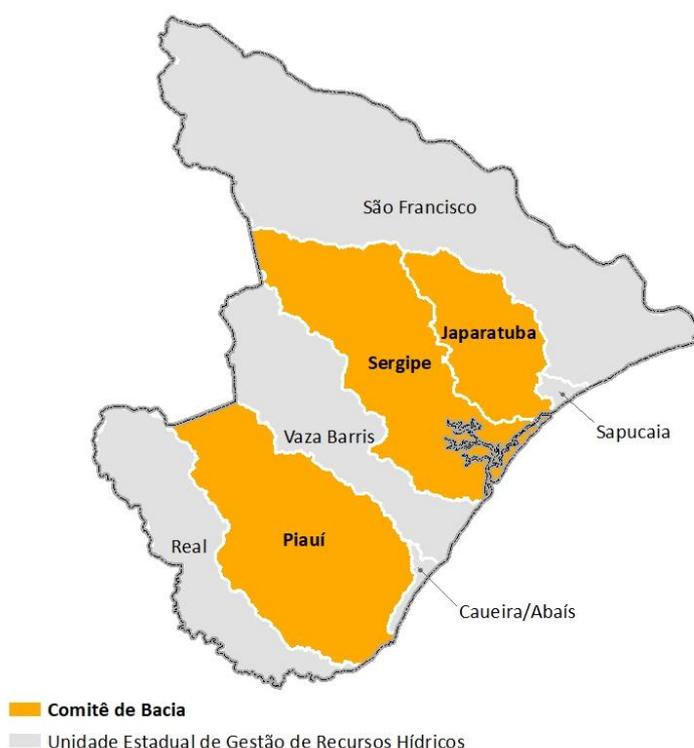
- Determinar as frações de fósforo total, inorgânico, orgânico, apatita e não-apatita nos sedimentos, empregando o protocolo SMT;
- Correlacionar os teores de Al, Ca, Fe e MO nas amostras de sedimento e identificar o fator controlador na adsorção do fósforo;
- Analisar o grau de poluição dos pontos de coleta através do Índice de Poluição por Fósforo (PPI);
- Avaliar as tendências de agrupamento dos pontos por meio da análise de componentes principais (PCA) e da análise de agrupamento hierárquico e (HCA).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Área de estudo

O Estado de Sergipe possui oito bacias hidrográficas (Figura 1). Essas bacias são: a bacia do Rio Sergipe, Rio Vaza Barris, Rio Real, Rio São Francisco, Rio Piauí, Sapucaia, que em alguns lugares pode encontrar a denominação de Grupo de bacias Costeiras 1 (GC1), Caueira/Abaís ou Grupo de bacias Costeiras 2 (GC2) e a bacia do Rio Japarutuba, que é a área de estudo deste trabalho.

**Figura 1-** Bacias hidrográficas do Estado de Sergipe.



**Fonte:** Agência Nacional de Águas (ANA), 2019 [36].

A bacia hidrográfica do Rio Japarutuba é considerada estadual, assim como as bacias dos Rios Sergipe e Piauí, por serem legitimamente sergipanas. Localiza-se entre as coordenadas 10° 13' 00" e 10° 47' 00" de latitude Sul e 36° 48' 00" e 37° 19' 00" de longitude Oeste, possui uma área geográfica de 1.735 km<sup>2</sup>, que equivale a aproximadamente 7,7% do território sergipano. A bacia

recebe esse nome por causa do seu principal rio, Japaratuba, e tem como principais afluentes os rios: Japaratuba Mirim pela margem esquerda e o Siriri, pela margem direita [35, 37].

O rio Japaratuba tem cerca de 92 km de extensão, nasce na Serra da Boa Vista, na divisa entre os municípios de Feira Nova e Graccho Cardoso, e desagua no Oceano Atlântico, no município de Pirambu [30, 38]. Dezoito municípios são abrangidos pelo rio, dos quais quatro deles estão totalmente inseridos: Capela, Carmópolis, Cumbe e General Maynard, e os demais são banhados de forma parcial: Aquidabã, Barra dos Coqueiros, Divina Pastora, Feira Nova, Graccho Cardoso, Japaratuba, Maruim, Malhada dos Bois, Muribeca, Nossa Senhora das Dores, Pirambu, Rosário do Catete, Santo Amaro das Brotas e Siriri [37, 39].

Na bacia do Japaratuba, o clima varia de subúmido a semiárido, apresenta excedentes hídricos no fim do outono e inverno, e elevados valores de evapotranspiração potencial, pronunciada pela deficiência hídrica durante a primavera, o verão e o outono. Apresenta alta umidade característica nos meses de inverno. A temperatura média anual na bacia é de 25 °C, com variações de 24,6 a 26 °C, e a umidade relativa do ar da ordem de 74%. As chuvas ocorrem na área da bacia no período que compreende os meses de abril a agosto, destacando-se maio como o mês mais chuvoso. A precipitação pluviométrica anual apresenta uma média em torno de 1100 mm, e variação de 1050 a 1650 mm [30, 35].

Em aspectos econômicos, a bacia em estudo desempenha um papel importantíssimo no desenvolvimento do Estado de Sergipe. Indústrias minerais e químicas, agricultura, manufatura e áreas portuárias são exemplos de atividades que são desenvolvidas e beneficiadas pela existência desse recurso hídrico [40]. Dentre essas atividades destacam-se a exploração de petróleo, de gás natural, calcário, potássio; uso para irrigação e cultivo da cana-de-açúcar, lazer e turismo, pesca e abastecimento [30, 37]. Vale ressaltar que o maior campo terrestre petrolífero do Brasil localiza-se no município de Carmópolis, com uma extensão maior que 150 km<sup>2</sup> e mais de 1.000 poços produtores em atividade [40].

Aragão *et. al.* (2011) em seu estudo sobre o mapeamento do potencial de erosão laminar desenvolvido na bacia do rio Japaratuba, ressalta que há mais

de dois séculos predominam na área em estudo a criação de gado e a plantação de cana-de-açúcar para a produção de álcool e açúcar, o que caracteriza a região como umas das maiores produtoras de álcool combustível do Estado de Sergipe, que se destaca como um dos grandes produtores da região Nordeste do país. E como consequência dessas atividades restam na bacia apenas 6% da vegetação nativa [35].

A presença de processos antropogênicos relacionados às atividades econômicas da região tem aumentado ao longo dos anos, e tem-se observado o risco ecológico associado a estas, pois insumos de efluentes domésticos e industriais, bem como subprodutos associados à exploração de petróleo tem modificado a qualidade ambiental devido à introdução de poluentes orgânicos e inorgânicos na região [35, 40].

### **3.2 Amostragem e preparo de amostras**

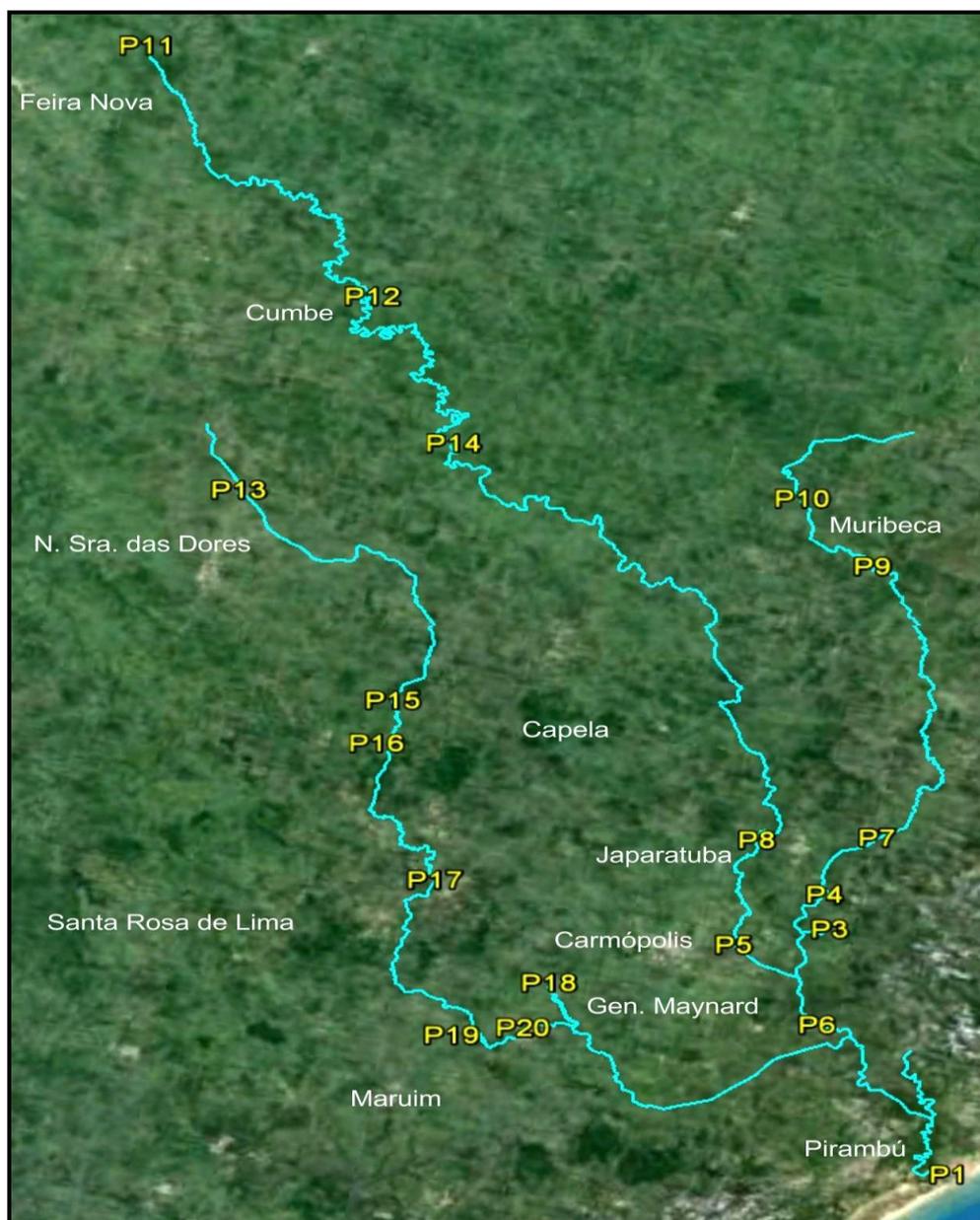
As amostras de sedimentos foram coletadas em Janeiro de 2015, em 20 pontos (Figura 2) distribuídos ao longo da bacia hidrográfica do rio Japarutuba e de forma estratégica, compreendendo locais com possíveis interferências de ações antrópicas ou não (naturais). Através do Sistema de Posicionamento Global, do inglês *Global Positioning System* (GPS) foi determinada a localização dos pontos utilizando o sistema SAD69. As informações referentes aos pontos de amostragem e suas coordenadas geográficas estão expostas na Tabela 2.

A coleta foi realizada com um amostrador tipo “core” com tubo de acetato-butirato de celulose. As amostras foram removidas com profundidade de até 5 cm, depois transferidas para frascos plásticos, previamente descontaminados, em seguida rotulados e estocados em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório, sendo mantidas no freezer. A coleta e a descontaminação das ferramentas utilizadas foram realizadas conforme as recomendações do Manual Técnico desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (USEPA) [41].

No laboratório de Química Analítica Ambiental (LQA), as amostras foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 60°C por 72h. Em seguida, estas

foram cuidadosamente desfragmentadas e peneiradas (< 2 mm), e transferidas para frascos descontaminados para posterior análise [41].

**Figura 2-** Pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio Japaratuba.



Fonte: Silva, 2019 [30].

**Tabela 2** - Localização geográfica dos pontos de amostragem dos sedimentos coletados na bacia hidrográfica do rio Japaratuba.

Pontos de amostragem	Município	Rio	Coordenadas Geográficas	
			Latitude (S)	Longitude (W)
P1	Pirambu	Japaratuba	10°44'31.60"	36°51'29.47"
P2	Pirambu	Japaratuba	10°41'54.90"	36°52'36.14"
P3	Japaratuba	Rio do Prata	10°37'43.77"	36°55'27.48"
P4	Japaratuba	Japaratuba Mirim	10°36'43.56"	36°55'45.39"
P5	Carmópolis	Japaratuba	10°38'32.88"	36°57'37.54"
P6	Carmópolis	Siriri	10°40'35.84"	36°55'17.76"
P7	Japaratuba	Japaratuba Mirim	10°34'51.74"	36°54'48.25"
P8	Japaratuba	Japaratuba	10°35'22.15"	36°57'35.65"
P9	Muribeca	Mirim	10°26'56.70"	36°56'17.61"
P10	Muribeca	Mirim	10°25'12.48"	36°58'15.48"
P11	Feira Nova	Japaratuba	10°14'17.50"	37°15'40.18"
P12	Cumbe	Japaratuba	10°20'50.29"	37° 9'14.13"
P13	N. S. Dores	Siriri	10°27'1.58"	37°11'24.08"
P14	N. S. Dores	Siriri	10°24'51.83"	37° 6'38.37"
P15	Siriri	Siriri Morto	10°32'36.03"	37° 6'45.02"
P16	Siriri	Siriri Vivo	10°32'33.34"	37° 6'46.16"
P17	Siriri	Siriri	10°37'44.22"	37° 4'54.15"
P18	Rosário/Carmópolis	Siriri	10°40'21.20"	37° 1'44.65"
P19	Siriri/Rosário	Siriri	10°42'8.84"	37° 3'60.58"
P20	Rosário	Siriri	10°41'46.31"	37° 2'80.35"

Fonte: Adaptada de Silva, 2019 [30].

### 3.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais desenvolvidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Agitador horizontal	Cientec	CT 712R
Balança analítica digital	Shimadzu	AY220
Centrífuga	Eppendorf	5810R
Espectrofotômetro UV-Vis	Femto	600S
Espectrofotômetro de absorção atômica com chama	Shimadzu	AA-7000
Estufa com circulação de ar	Marconi	MA035
Forno mufla	DigiMec	TC45
Sistema purificador de água	Gehaka	OS20LX

**Fonte:** Autora, 2021.

### 3.4 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram de alto grau de pureza da marca Merck (Darmstadt, Alemanha): ácido clorídrico (HCl) 37% (m/v), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98% (m/v), tartarato de antimônio e potássio (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Sb) 99%, molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) 54%, ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) 99%, hidróxido de sódio (NaOH) 99,6%, fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) 99,7% e material de referência certificado (MRC) de sedimento de lago BCR-684 (EC/JRC-IRMM).

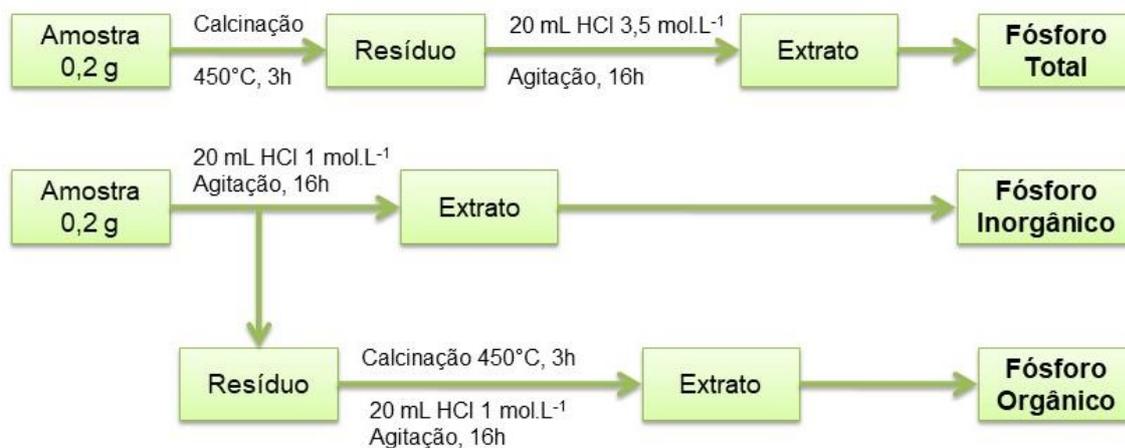
As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura, são elas: solução de ácido sulfúrico 0,3 mol.L<sup>-1</sup>, solução de tartarato de antimônio e potássio 0,02 mol.L<sup>-1</sup>, solução de molibdato de amônio 0,014 mol.L<sup>-1</sup>, solução de ácido ascórbico 0,3 mol.L<sup>-1</sup>, solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, solução de ácido clorídrico 3,5 mol.L<sup>-1</sup>, solução de hidróxido de sódio 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, e solução de fenolftaleína 0,1%.

### 3.5 Fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico

O processo de fracionamento do fósforo total (Figura 3) consistiu em pesar 0,2 g da amostra de sedimento, previamente seca, em seguida calcinar durante

3h a 450 °C. Após a calcinação, a amostra foi transferida para um tubo de polietileno, com capacidade de 50 mL. Adicionou-se 20 mL de HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup> e agitou-se a suspensão por 16 h a 125 rpm. Depois dessa etapa, a suspensão foi centrifugada durante 15 min a 4000 rpm, para separação do resíduo do extrato. Uma alíquota do extrato foi neutralizada e diluída com água ultrapura para a determinação da concentração do fósforo total [20, 23, 42].

**Figura 3** - Esquema do fracionamento de fósforo total, inorgânico e orgânico utilizando o protocolo SMT.



**Fonte:** Adaptada de Pardo *et. al.*, 2004 [20].

Para o processo de fracionamento de fósforo inorgânico (Figura 3) pesou-se 0,2 g da amostra de sedimento, previamente seca, transferiu-se para tubo de polietileno, adicionou-se 20 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e agitou-se a suspensão por 16 h a 125 rpm. Separou-se o resíduo do extrato por centrifugação a 4000 rpm durante 15 min. O resíduo separado foi utilizado posteriormente para o fracionamento orgânico. Uma alíquota do extrato foi recolhida, neutralizada e diluída com água ultrapura a volume fixo de 20 mL, para determinação da concentração de fósforo inorgânico [20, 23, 42].

Para a fração de fósforo orgânico (Figura 3), lavou-se o resíduo da etapa anterior (inorgânico) com água ultrapura, centrifugou-se o extrato a 4000 rpm

durante 5 min, repetiu-se esse procedimento mais duas vezes. Após a última centrifugação, descartou-se o extrato e transferiu-se o resíduo para cadinho e calcinou-se a amostra a 450°C por 3 h. Em seguida, as cinzas foram transferidas para frasco de polietileno e adicionou-se 20 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão foi agitada a 125 rpm por 16 h e posteriormente o extrato foi centrifugado a 4000 rpm durante 15 min. Uma alíquota do extrato foi neutralizada e diluída com água ultrapura a volume fixo (20 mL) com água ultrapura para a determinação da concentração de fósforo orgânico [20, 23, 42].

### 3.6 Fracionamento de fósforo apatita e não-apatita

O processo de fracionamento do fósforo não-apatita (Figura 4) consistiu em pesar 0,2 g da amostra de sedimento, previamente seca. Em um tubo de polietileno, com capacidade de 50 mL, adicionou-se 20 mL de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> e agitou-se a suspensão por 16 h a 125 rpm. Depois dessa etapa, a suspensão foi centrifugada durante 15 min a 4000 rpm, para a separação do extrato e o resíduo, que foi reservado para posterior análise do fósforo apatita. Enquanto, uma alíquota de 10 mL do extrato foi recolhida, transferida para um tubo de polietileno. Adicionou-se 4 mL de HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup>, e a suspensão foi agitada por 16h, após a agitação o extrato foi centrifugado a 4000 rpm durante 15 min. Uma alíquota do extrato foi neutralizada e diluída com água ultrapura a volume fixo (20 mL) para a determinação da concentração de fósforo não-apatita (ligado aos óxidos/hidróxidos de ferro/alumínio) [20, 23, 42].

Para a fração de fósforo apatita (Figura 4), lavou-se o primeiro resíduo da etapa anterior (não-apatita) com 12 mL de NaCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, centrifugou-se o extrato a 4000 rpm durante 5 min, repetiu-se esse procedimento mais duas vezes. Após a última centrifugação, descartou-se o extrato e adicionou-se 20 mL de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> ao resíduo, agitou-se a suspensão por 16h. Após essa etapa, o extrato foi centrifugado a 4000 rpm durante 15 min, uma alíquota foi neutralizada e diluída a volume fixo (20 mL) com água ultrapura para a determinação da concentração de fósforo apatita (ligado ao cálcio) [20, 23, 42].

**Figura 4** - Esquema do fracionamento de fósforo apatita e não-apatita utilizando o protocolo SMT.



**Fonte:** Adaptada de Pardo *et. al.*, 2004 [20].

### 3.7 Determinação das concentrações de fósforo

Para a determinação das concentrações das formas de fósforo, foram adicionados aos extratos 2 mL de reagente misto, que consiste numa mistura entre as soluções de ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico, respectivamente, nas proporções em porcentagem de 50:5:15:30. Vale destacar que o reagente misto só deve ser preparado no momento da análise, e sempre obedecendo a ordem de adição de cada solução. Após adição do reagente misto, os extratos ficaram em repouso por cerca de 30 minutos, para sofrer as diluições necessárias. Em seguida, a determinação de fósforo foi realizada na forma de ortofosfato, por espectrofotometria na região do visível, através da leitura de absorbância a 885 nm, conforme metodologia tradicional descrita por Murphy e Riley (1962) [43].

### 3.8 Extração e determinação de Alumínio, Cálcio e Ferro

Para a determinação das concentrações de Alumínio, Cálcio e Ferro cerca de 0,5 g das amostras dos sedimentos, previamente secas a 60°C em estufa com circulação forçada de ar, foram pesadas e transferidas para frascos extratores de PTFE (politetrafluoretileno). Adicionou-se 4 mL de ácido nítrico e 2 mL de ácido clorídrico, ambos concentrados, e com os frascos ainda abertos, o

sistema foi aquecido a 60°C por 15 minutos, em bloco digestor. Em seguida, adicionou-se 4 mL de ácido fluorídrico concentrado e após fechar os frascos devidamente, o sistema foi aquecido a 140°C por 2 horas. Após essa etapa, as amostras foram filtradas e recolhidas em balões volumétricos de 50 mL e o volume completado com água ultrapura. Os extratos obtidos foram transferidos e mantidos em frascos de polietileno, previamente descontaminados, para posterior análise. As concentrações dos analitos foram determinadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica e os comprimentos de onda foram ajustados de acordo com as recomendações do manual, sendo 309,27 nm (Al), 422,7nm (Ca) e 248,33 nm (Fe) [30].

### 3.9 Limites de detecção e quantificação

Para avaliar a sensibilidade das análises, foram determinados os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ). LD corresponde à concentração mínima de um analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Enquanto o LQ é a menor concentração de um analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão [44].

Os limites de detecção e quantificação foram determinados para cada forma de fósforo. Para isso foram analisados em diferentes dias de trabalho 10 brancos analíticos. Os LD e LQ foram calculados pelas seguintes equações 1 e 2 respectivamente:

$$LD = \frac{3s}{a} \quad (\text{Equação 1})$$

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo “a” a inclinação da curva de calibração e “s” corresponde ao desvio padrão (da absorbância), calculado a partir de dez leituras do branco da amostra. Os números 3 e 10 correspondem ao valor estatístico escolhido de acordo com o nível de probabilidade de 99,7%.

### 3.10 Determinação do teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica (MO) foi determinado nas amostras utilizando o método por via seca, que consiste na perda de massa por calcinação do sedimento. Para isso, pesou-se cerca de 4 g das amostras, as quais foram submetidas ao aquecimento em mufla por um período de 3h à temperatura de 350°C. Após o resfriamento em dessecador, as amostras foram pesadas novamente, e a diferença de peso, antes e após o aquecimento, corresponde à matéria orgânica [45], conforme a Equação 3:

$$\% MO = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \text{ (Equação 3)}$$

### 3.11 Determinação da eficiência do método

Devido à grande variedade de tipos de sedimentos existentes, cada um com uma composição diferente, houve a necessidade de se adotar um Material de Referência Certificado (MRC). Este material fornece análises com qualidade, pois se trata de materiais homogêneos e estáveis, são bem caracterizados em relação à sua composição, e possui uma matriz bem similar a das amostras estudadas. Dessa forma, os MRC são utilizados durante a execução do procedimento experimental, com a finalidade de determinar a exatidão da metodologia adotada para as análises [46].

A eficiência do método de fracionamento aplicado nesse trabalho foi verificada através da análise em triplicata de MRC de sedimento de lago BCR-684 (EC/JRC-IRMM). O valor de concentração encontrado na extração foi comparado com o valor certificado, obtendo-se a taxa de concordância (%C<sub>MRC</sub>), calculada pela razão percentual entre o valor encontrado e o valor certificado, de acordo com a Equação 4 (Tabela 4):

$$\% \text{ Concordância } (\%C_{MRC}) = \frac{\text{Valor Encontrado}}{\text{Valor Certificado}} \times 100 \text{ (Equação 4)}$$

### 3.12 Análise estatística dos dados

A análise multivariada foi aplicada aos dados obtidos para auxiliar na interpretação dos resultados. Para isso, todo o tratamento estatístico foi realizado utilizando os programas *Origin for Windows*, versão 9.0 e o *Statistica* versão 6.0. Os cálculos de correlação de Pearson, análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) foram determinados com um nível de confiança de 95%.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram determinadas as formas de fósforo total, inorgânico, orgânico, apatita e não-apatita em sedimentos coletados na bacia Hidrográfica do rio Japarutuba, assim como as concentrações de alumínio, cálcio, ferro e o teor de matéria orgânica. E, a fim de garantir a sensibilidade das análises, foram determinados os limites de detecção e quantificação para cada forma de fósforo, e a eficiência da metodologia aplicada foi verificada através de material de referência certificado.

### 4.1 Qualidade das análises

A eficiência da metodologia de extração das formas de fósforo nos sedimentos foi confirmada através da análise em triplicata do MRC de sedimento de lago BCR-684 (EC/JRC-IRMM). As concentrações das formas de fósforo determinadas foram comparadas com os valores certificados, obtendo-se assim a porcentagem de concordância ( $\%C_{MRC}$ ), como mostra a Tabela 4, assim como os limites de detecção e quantificação que foram determinados a partir da análise de 10 brancos analíticos para cada forma de fósforo em diferentes dias de trabalho.

**Tabela 4** - Porcentagem de concordância do material de referência certificado BCR-684 e limites de detecção e quantificação das formas de fósforo determinadas utilizando o protocolo de extração SMT (média  $\pm$  desvio padrão,  $n=3$ ).

	<b>Valor Encontrado (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor Certificado (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>C_{MRC}</math> (%)</b>	<b>LD (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>
<b>PT</b>	1385 $\pm$ 74	1373 $\pm$ 35	101 $\pm$ 5	0,81 $\pm$ 0,01	2,72 $\pm$ 0,01
<b>PI</b>	1143 $\pm$ 62	1113 $\pm$ 24	103 $\pm$ 6	0,89 $\pm$ 0,01	2,96 $\pm$ 0,01
<b>PO</b>	217 $\pm$ 29	209 $\pm$ 9	104 $\pm$ 14	0,87 $\pm$ 0,01	2,90 $\pm$ 0,01
<b>PAP</b>	532 $\pm$ 5	536 $\pm$ 28	100 $\pm$ 2	0,89 $\pm$ 0,01	2,96 $\pm$ 0,01
<b>PNAP</b>	549 $\pm$ 10	550 $\pm$ 21	99 $\pm$ 4	0,87 $\pm$ 0,01	2,90 $\pm$ 0,01

**Fonte:** Autora, 2021.

Os valores de concordância obtidos para as formas de fósforo se encontram entre 99 e 104 %. Verifica-se que existe boa concordância entre os valores encontrados e os certificados, pois estão de acordo com os valores de concordância encontrados na literatura para metodologia semelhante [20, 21, 47]. Isso garante a eficiência do método empregado para a extração de fósforo das amostras de sedimento [5, 21].

Os limites de detecção e quantificação determinados a partir de cálculos com os brancos analíticos variaram de 0,81 a 0,89  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e de 2,72 a 2,96  $\mu\text{g.g}^{-1}$  respectivamente. Esses resultados são aceitáveis e concordantes com valores encontrados na literatura [5], e evidencia que o método utilizado é satisfatório.

#### **4.2 Determinação das concentrações de fósforo nos sedimentos**

As formas de fósforo total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO), apatita (PAP) e não-apatita (PNAP) nos sedimentos foram determinadas através do protocolo *Standards Measurements and Testing* (SMT) [20, 21, 47] que se baseia na metodologia proposta por Williams e seus colaboradores (1976) [23]. As concentrações médias das formas de fósforo obtidas no fracionamento, bem como o somatório das frações total e inorgânica estão dispostos na Tabela 5.

Para o fracionamento total, as concentrações variaram entre 65 (ponto 9) e 987 (ponto 3)  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , na fração inorgânica a variação foi entre 33 (pontos 13 e 14) e 900 (ponto 3)  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , a orgânica variou entre 19 (ponto 20) e 159 (ponto 18)  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , a fração apatita entre 21 (ponto 20) e 850 (ponto 3)  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , e a não-apatita variou entre 28 (ponto 20) e 248 (ponto 5)  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Os pontos 3, 5 e 18 chamam atenção pelos maiores valores de concentração das formas de fósforo, em contrapartida, as menores concentrações de P ocorreram, de um modo geral, nos pontos 9, 13, 14 e 20 (Tabela 5).

**Tabela 5** - Concentrações de fósforo total, inorgânico, orgânico, apatita e não-apatita, e somatório das frações total e inorgânica nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba (média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

<b>Pontos</b>	<b>PT (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>PI (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>PO (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\Sigma</math> PI+ PO (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>PAP (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>PNAP (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\Sigma</math> PAP+ PNAP (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>
<b>1</b>	191 $\pm$ 9	105 $\pm$ 9	83 $\pm$ 4	188	69 $\pm$ 1	44 $\pm$ 3	113
<b>2</b>	184 $\pm$ 13	67 $\pm$ 9	108 $\pm$ 4	175	30 $\pm$ 33	40 $\pm$ 3	70
<b>3</b>	987 $\pm$ 60	900 $\pm$ 60	89 $\pm$ 4	989	850 $\pm$ 29	38 $\pm$ 3	888
<b>4</b>	194 $\pm$ 10	137 $\pm$ 11	56 $\pm$ 10	193	35 $\pm$ 3	66 $\pm$ 6	101
<b>5</b>	549 $\pm$ 21	395 $\pm$ 1	151 $\pm$ 9	546	122 $\pm$ 3	248 $\pm$ 6	370
<b>6</b>	283 $\pm$ 10	191 $\pm$ 10	89 $\pm$ 4	280	85 $\pm$ 6	109 $\pm$ 3	195
<b>7</b>	70 $\pm$ 5	48 $\pm$ 0	31 $\pm$ 5	79	31 $\pm$ 3	42 $\pm$ 6	73
<b>8</b>	144 $\pm$ 0	90 $\pm$ 4	50 $\pm$ 4	140	28 $\pm$ 1	57 $\pm$ 9	85
<b>9</b>	65 $\pm$ 7	44 $\pm$ 3	22 $\pm$ 3	66	24 $\pm$ 1	32 $\pm$ 0	56
<b>10</b>	80 $\pm$ 4	44 $\pm$ 3	40 $\pm$ 3	84	37 $\pm$ 6	37 $\pm$ 0	74
<b>11</b>	168 $\pm$ 6	86 $\pm$ 7	77 $\pm$ 6	163	63 $\pm$ 7	59 $\pm$ 7	122
<b>12</b>	89 $\pm$ 3	49 $\pm$ 3	35 $\pm$ 3	84	33 $\pm$ 0	39 $\pm$ 3	72
<b>13</b>	70 $\pm$ 5	33 $\pm$ 0	35 $\pm$ 3	68	28 $\pm$ 1	32 $\pm$ 0	60
<b>14</b>	74 $\pm$ 5	33 $\pm$ 0	42 $\pm$ 0	75	23 $\pm$ 0	32 $\pm$ 0	55
<b>15</b>	136 $\pm$ 6	49 $\pm$ 3	80 $\pm$ 5	129	26 $\pm$ 3	39 $\pm$ 3	65
<b>16</b>	91 $\pm$ 13	53 $\pm$ 3	37 $\pm$ 0	90	34 $\pm$ 5	34 $\pm$ 3	68
<b>17</b>	248 $\pm$ 11	215 $\pm$ 18	33 $\pm$ 4	248	24 $\pm$ 1	107 $\pm$ 5	131
<b>18</b>	598 $\pm$ 31	405 $\pm$ 42	159 $\pm$ 6	564	118 $\pm$ 1	123 $\pm$ 7	241
<b>19</b>	80 $\pm$ 3	49 $\pm$ 10	33 $\pm$ 6	82	22 $\pm$ 3	33 $\pm$ 0	55
<b>20</b>	67 $\pm$ 3	48 $\pm$ 9	19 $\pm$ 5	67	21 $\pm$ 3	28 $\pm$ 0	49

Fonte: Autora, 2021.

No fracionamento total as maiores concentrações observadas são nos pontos 3, 5 e 18, com concentrações 987, 549 e 598  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 5). O ponto 3, localizado no rio do Prata, município de Japarutuba, apresentou o maior valor de concentração de fósforo. Nesse município a maior atividade econômica desenvolvida é a agricultura [39] e, muito provavelmente, faz uso de fertilizantes e defensivos agrícolas nas plantações, contribuindo com a deposição de fósforo no solo [48]. Além disso, os efluentes oriundos de esgotos domésticos, provavelmente sem tratamento adequado, também contribuem para o acúmulo de fósforo no ambiente aquático.

O ponto 5, localizado no rio Japarutuba, município de Carmópolis, apresentou alto teor de fosforo total. Nesta região há uma indústria do ramo petrolífero, cujas atividades baseiam-se na extração de petróleo e gás [38, 40]. Segundo Mendes e Oliveira (2004), indústrias desse tipo utilizam substâncias que contêm fósforo para abrandamento de água, visando controlar incrustações em caldeiras, também utilizam polifosfatos a fim de evitar corrosão em seus equipamentos, dentre outras aplicações [1]. Possivelmente esse ponto apresenta uma tendência de enriquecimento por fósforo proveniente dos efluentes gerados por essas atividades.

De modo semelhante ao ponto 5, o ponto 18 também apresentou concentração elevada de fosforo total. Este ponto está localizado no rio Siriri, município de Rosário do Catete, onde a economia local é baseada, principalmente, no desenvolvimento de atividades de mineração, mais especificamente na exploração de potássio, e atividades agrícolas, a exemplo da monocultura da cana-de-açúcar [30, 35].

Por outro lado, as menores concentrações determinadas no fracionamento total foram: 65  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (ponto 9) e 67  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (ponto 20), localizados no rio Japarutuba Mirim, no município de Muribeca e rio Siriri, em Rosário do Catete, respectivamente (Tabela 5). Nestes pontos não se observou indícios de fontes pontuais, como por exemplo despejo de efluentes. Provavelmente, estas frações referem-se à concentração natural do fósforo nas regiões, indicando que talvez estes estejam preservados em relação ao desenvolvimento de ações antrópicas.

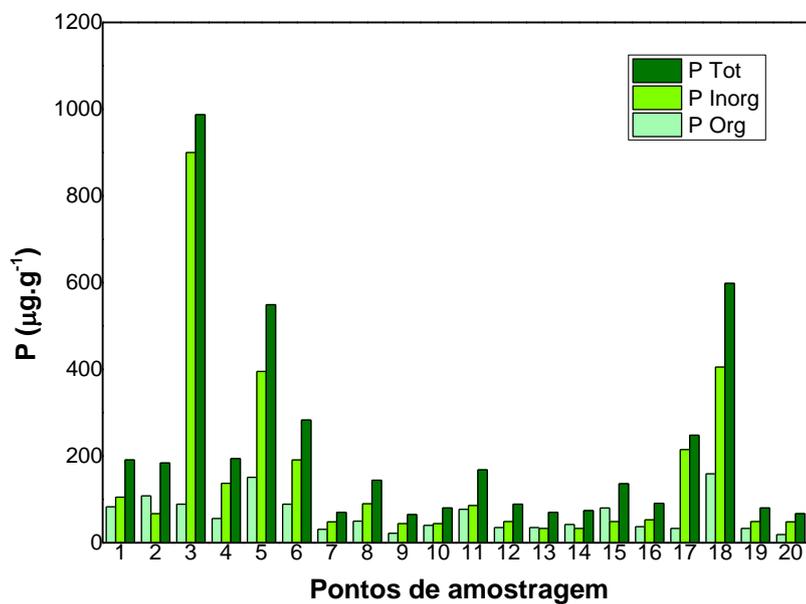
Os maiores valores de concentração do fracionamento inorgânico foram 900, 395 e 405  $\mu\text{g.g}^{-1}$  nos pontos 3, 5 e 18, respectivamente (Tabela 5). Como já esperado, visto que a fração inorgânica corresponde à maior proporção no fósforo total (85 %), estes são os pontos em que há forte influência da industrialização, assim como de aportes urbanos e agrícolas. As menores concentrações foram encontradas nos pontos 7 e 20 (48  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) alocados nos rios Japarutuba Mirim e Siriri, municípios de Japarutuba e Rosário do Catete respectivamente, 9 e 10 (44  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) ambos no rio Japarutuba Mirim, município de Muribeca, 13 e 14 (33  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) no rio Siriri, município de Nossa Senhora das Dores (Tabela 5). Semelhante ao comportamento descrito no fracionamento total, estes pontos não sofrem influência significativa de atividades que favorecem o enriquecimento do elemento estudado. A exemplo do ponto 14, localizado numa nascente, e apresentou menor valor de concentração da forma inorgânica.

Com relação às concentrações da fração orgânica, a maioria dos pontos apresentam concentrações relativamente menores, em relação às frações anteriores. Porém destacam-se os pontos 5 e 18 com valores acima de 150  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 5). Vale lembrar que estes pontos apresentaram as maiores concentrações para todas as formas de fósforo determinadas. De forma geral, sugere-se que os altos teores das concentrações de fósforo associam-se principalmente às atividades desenvolvidas, sejam elas industriais ou agrícolas, indicando assim forte influência antropogênica.

Para o fracionamento inorgânico, que compreende as frações não-apatita e apatita de fósforo, as maiores concentrações foram observadas nos pontos 3 (850  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), 5 (122  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e 18 (118  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) para PNAP e para PAP destacaram-se os pontos 5 (248  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), 6 (109  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), 17 (107  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e 18 (123  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Tabela 5). Estas frações de fósforo são estudados e associadas com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (PNAP) e ao cálcio (PAP) [22].

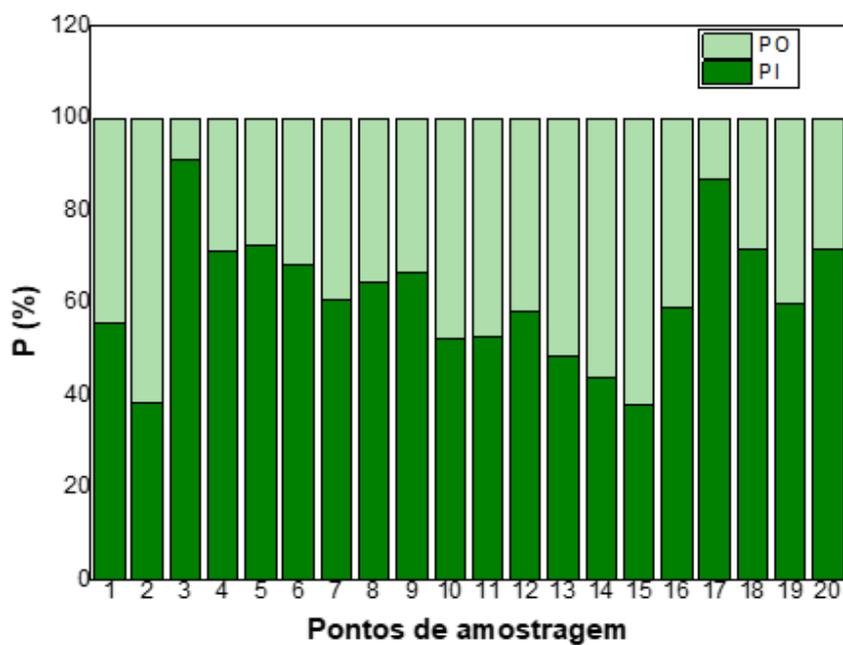
As concentrações de PT, PI, PO, PAP e PNAP determinadas também estão dispostas nas Figuras 5, 6, 7 e 8 para melhor visualização. Observando as Figura 5 e 6, assim como a Tabela 5, nota-se que as concentrações de fósforo inorgânico são maiores em relação às concentrações da forma orgânica na fração total, com exceção apenas dos pontos 2, 14 e 15, onde a concentração do PO apresentou-se maior que a do PI (> 60%) (Figura 4).

**Figura 5-** Fracionamento das formas de PT, PI e PO em sedimentos distribuídos na bacia hidrográfica do rio Japarutuba.



Fonte: Autora, 2021.

**Figura 6-** Porcentagem de fósforo orgânico e inorgânico no teor de fósforo total em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba.

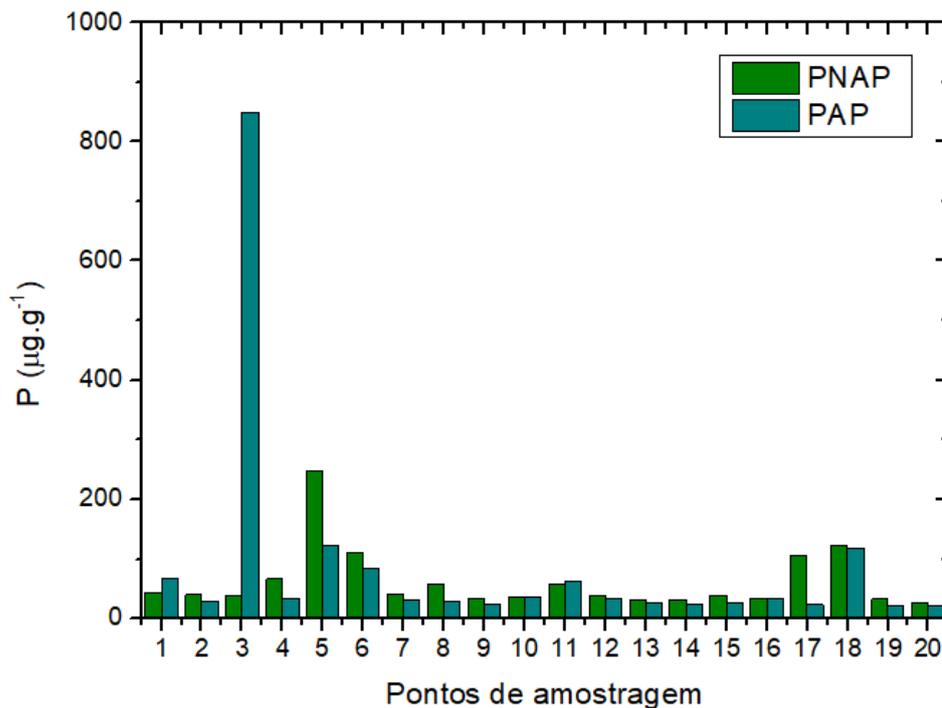


Fonte: Autora, 2021.

Resultados similares foram encontrados por Shan *et. al.* (2016) em estudos nos rios Liao, Luan, Yellow, Yongdingxin e Ziya na China, em que os autores obtiveram maior proporção da fração inorgânica de fósforo contida na forma total em relação à orgânica [49, 50]. Segundo Cazati (2010), a fração inorgânica indica melhor a contribuição antrópica frente à orgânica, já que esta é susceptível a degradação microbiana e pode ser remineralizada, formando compostos inorgânicos [51].

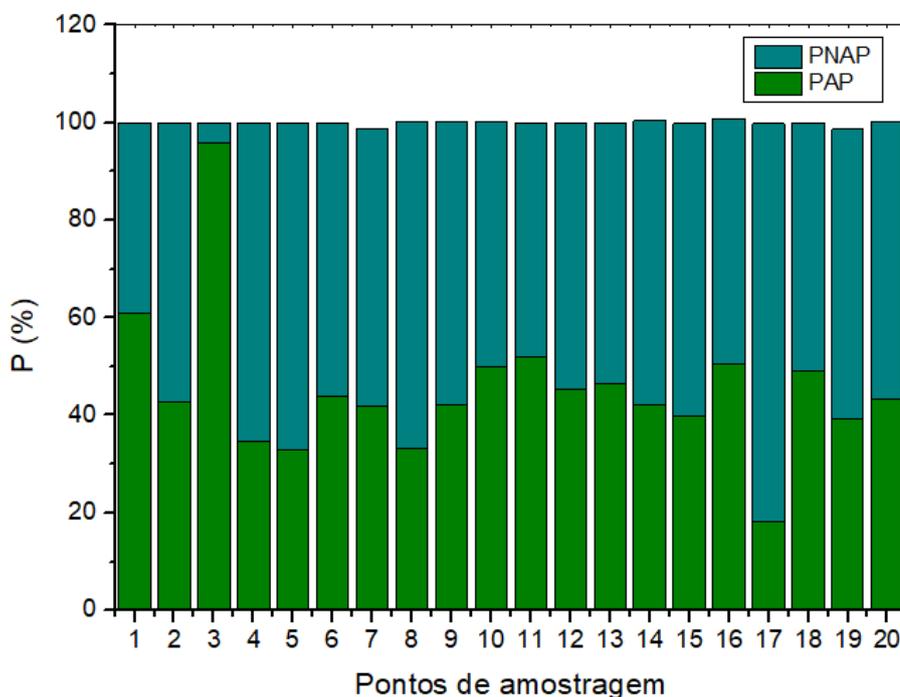
Enquanto no fracionamento inorgânico, as concentrações de fósforo não-apatita são maiores em relação às concentrações da forma apatita na maioria dos pontos de amostragem, com exceção dos pontos 1 e 3, em que a concentração do PAP apresentou-se maior que a do PNAP (60 e 95% respectivamente) (Figuras 7 e 8).

**Figura 7-** Fracionamento das formas de PNAP e PAP em sedimentos distribuídos na bacia hidrográfica do rio Japaratuba.



**Fonte:** Autora, 2021.

**Figura 8-** Porcentagem de fósforo apatita e não-apatita no teor de fósforo inorgânico em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.

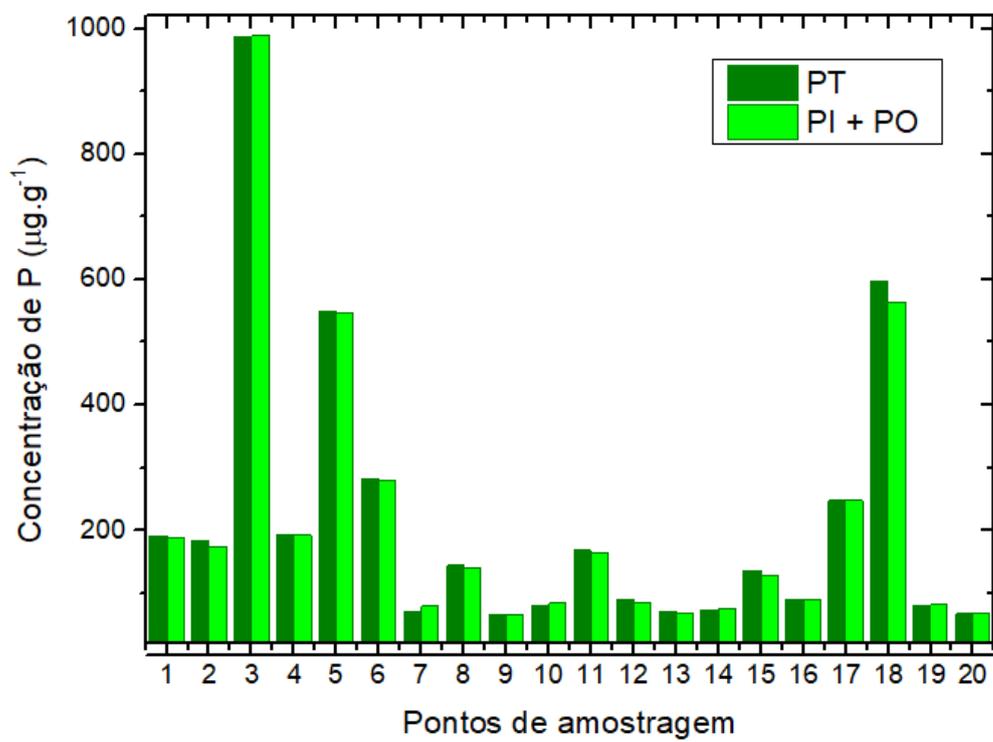


**Fonte:** Autora, 2021.

Esses resultados indicam que na maioria dos pontos de amostragem estudados o PNAP é a fração majoritária do PT nos sedimentos. Enquanto no ponto 3, é nítido que PAP é quem representa a maior proporção no fracionamento total.

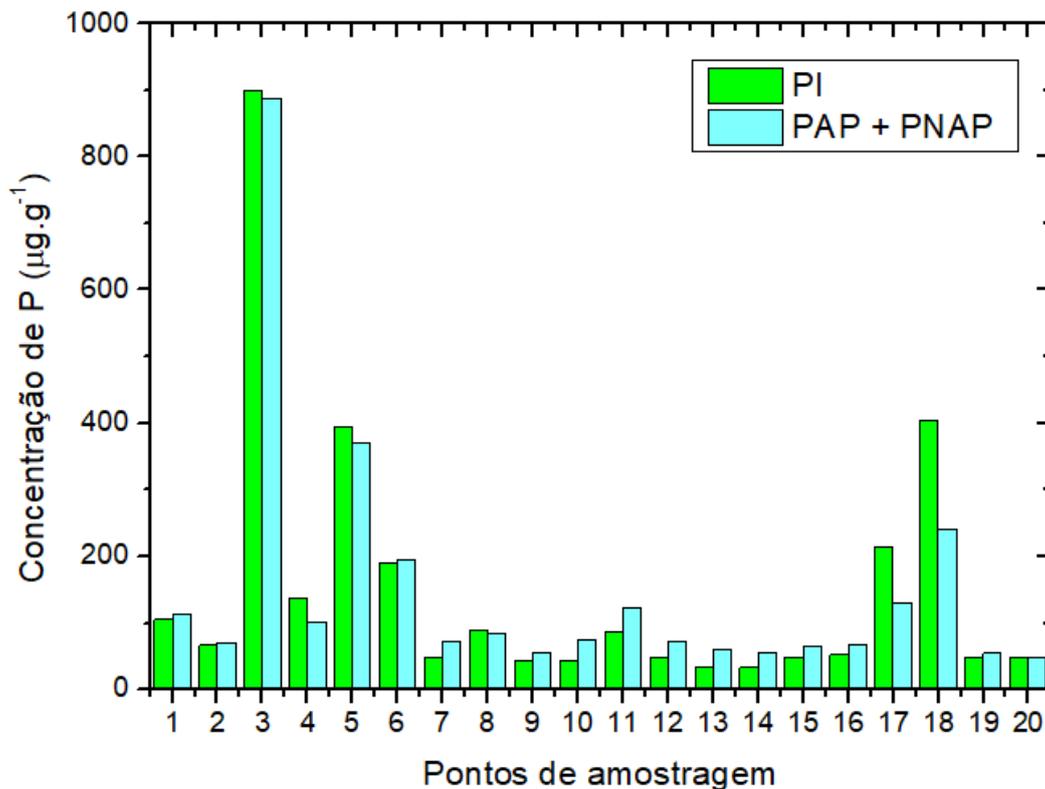
Com relação à concordância entre o somatório das concentrações das frações inorgânica e orgânica comparadas à fração total de fósforo (Figura 9), nota-se que estas apresentaram somatórios aceitáveis, dada a forte correlação existente entre PT e o somatório de PI e PO ( $r=0,9994$ ). Na Figura 10, observa-se a comparação entre o fracionamento inorgânico e o somatório apatita e não-apatita, observa-se que há uma pequena discrepância no somatório de alguns pontos comparado aos valores do PT, apesar da boa correlação existente ( $r=0,9763$ ).

**Figura 9-** Somatório das concentrações das frações inorgânica e orgânica comparadas à fração total de fósforo.



**Fonte:** Autora, 2021.

**Figura 10-** Somatório das concentrações das frações apatita e não-apatita comparadas à fração inorgânica de fósforo.



Fonte: Autora, 2021.

### 4.3 Índice de poluição por fósforo

O índice de poluição por fósforo é um parâmetro utilizado para analisar o nível de poluição em sedimentos de ambientes aquáticos. Esse índice busca evidenciar a capacidade de contaminação e possíveis impactos que podem ser causados pelo enriquecimento de P [51, 52]. Apesar de ter sido proposto inicialmente para ambientes lacustres, no Brasil foi aplicado para avaliar sedimentos nos sistemas estuarinos de Santos e Cananéia, complexo estuarino de Paranaguá e nos rios Bacanga e Anil no Maranhão [51],[53].

Dessa forma, o índice proposto por Zhang *et. al.* (2008) foi utilizado para avaliar a qualidade dos sedimentos coletados na bacia hidrográfica do rio

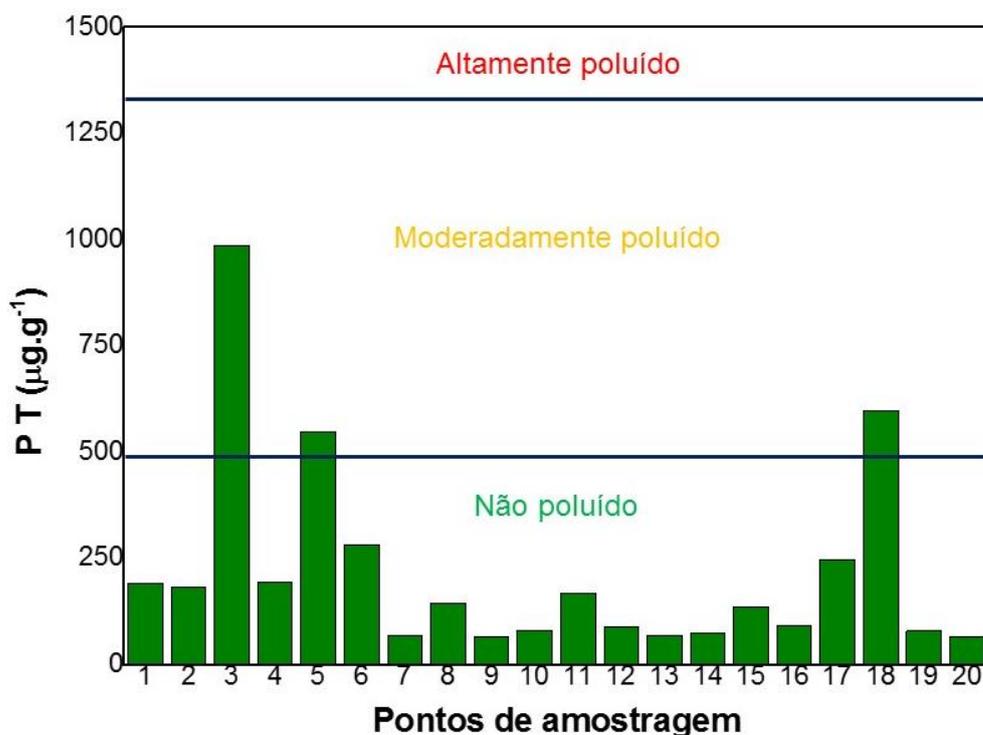
Japarutuba, a partir das concentrações de fósforo total (Tabela 5). O resultado da avaliação está disposto na Figura 11.

Este parâmetro, utilizado para classificar a poluição dos sedimentos é dividido em três níveis, baseados na concentração de fósforo total nos sedimentos:  $PT < 500 \mu\text{g.g}^{-1}$ ;  $500 \mu\text{g.g}^{-1} < PT < 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $PT > 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Para concentração de PT menor que  $500 \mu\text{g.g}^{-1}$  os sedimentos classificam-se como não poluídos, e provavelmente o ambiente não estará susceptível aos efeitos causados pelo acúmulo do elemento em estudo. Quando PT nos sedimentos está entre  $500$  e  $1300 \mu\text{g.g}^{-1}$  o ambiente aquático enquadra-se no nível de poluição moderada, e para valores de PT acima de  $1300 \mu\text{g.g}^{-1}$  os sedimentos estarão altamente poluídos, portanto efeitos adversos provavelmente serão notados na biota aquática [32].

Observando a Figura 11, a maior parte dos pontos avaliados pelo índice apresentaram valores de PT menor que  $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ , indicando que os sedimentos são considerados não poluídos. No entanto, os pontos 3, 5 e 18 apresentam valores de concentração no intervalo de  $500 < PT < 1300 \mu\text{g.g}^{-1}$ , o que classifica esses sedimentos como moderadamente poluídos, estes resultados provavelmente associam-se às interferências antropogênicas provocadas pelas práticas realizadas nas áreas analisadas. Não foi observada nenhuma região altamente poluída no presente estudo.

Cabe ressaltar que a legislação brasileira não prevê valores para avaliar a qualidade de sedimentos por fósforo, apenas estabelece uma resolução em que consta diretrizes sobre a disposição e qualidade de material a ser dragado [19]. Apesar de não ser objetivo desse trabalho avaliar sedimentos a serem dragados, de acordo com a resolução CONAMA 454/2012, o valor alerta para fósforo total é de  $2000 \mu\text{g.g}^{-1}$ , isso indica que os pontos com maiores concentrações de PT observados neste estudo estão abaixo do valor alerta proposto, e não seriam considerados contaminados por fósforo.

**Figura 11-** Classificação dos pontos de amostragem da bacia hidrográfica do rio Japarutuba, de acordo com o índice de poluição por fósforo.



**Fonte:** Autora, 2021.

Resultados similares foram encontrados por Cazati (2010), que em seu estudo avaliou os sedimentos do Complexo Estuarino de Paranaguá, que apresentou áreas não poluídas e moderadamente poluídas de acordo com o índice de poluição por fósforo. O autor associa as regiões poluídas à quantidade de fontes poluidoras, e estima que a entrada de fósforo no sistema ocorre na forma de fosfato, no município de Paranaguá, proveniente de esgotos [51].

#### 4.4 Determinação dos teores de Fe, Al, Ca e MO

Foram determinados os elementos ferro, alumínio, cálcio e a matéria orgânica total nas amostras de sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 6. Os teores de Fe variaram de 3,61 a 7,89 %, para o Al a variação foi de 1,05 a 7,87 %, para Ca as concentrações variaram entre 1,40 e 56,91 µg.g<sup>-1</sup> e o teor de MO entre 1,64 e 11,90 %.

**Tabela 6-** Teores totais médios de Fe, Al, Ca e MO dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba (média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

Pontos de amostragem	Fe (%)	Al (%)	Ca ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	MO (%)
1	6,89 $\pm$ 0,19	6,75 $\pm$ 0,13	5,29 $\pm$ 0,05	2,63 $\pm$ 0,21
2	4,50 $\pm$ 0,15	2,33 $\pm$ 0,03	33,86 $\pm$ 6,18	6,92 $\pm$ 0,74
3	3,61 $\pm$ 0,14	2,71 $\pm$ 0,20	56,91 $\pm$ 0,09	5,58 $\pm$ 0,47
4	6,31 $\pm$ 0,17	3,46 $\pm$ 0,20	17,79 $\pm$ 1,42	4,43 $\pm$ 0,41
5	7,89 $\pm$ 0,11	7,87 $\pm$ 0,07	3,84 $\pm$ 0,38	11,41 $\pm$ 0,08
6	7,67 $\pm$ 0,16	3,81 $\pm$ 0,95	11,84 $\pm$ 0,19	11,90 $\pm$ 0,05
7	6,97 $\pm$ 0,03	3,58 $\pm$ 0,21	14,65 $\pm$ 1,94	2,82 $\pm$ 0,24
8	7,57 $\pm$ 0,11	7,52 $\pm$ 0,37	22,39 $\pm$ 0,89	4,34 $\pm$ 0,44
9	6,15 $\pm$ 0,65	4,37 $\pm$ 0,28	4,14 $\pm$ 0,61	1,72 $\pm$ 0,32
10	6,98 $\pm$ 0,29	1,91 $\pm$ 0,83	3,04 $\pm$ 0,45	1,64 $\pm$ 0,05
11	7,20 $\pm$ 0,89	3,51 $\pm$ 0,18	19,87 $\pm$ 2,14	7,78 $\pm$ 0,34
12	7,19 $\pm$ 0,53	5,46 $\pm$ 0,22	29,53 $\pm$ 0,74	3,44 $\pm$ 0,02
13	7,50 $\pm$ 0,12	1,71 $\pm$ 0,04	1,43 $\pm$ 0,13	4,70 $\pm$ 0,24
14	4,90 $\pm$ 0,38	1,05 $\pm$ 0,36	1,74 $\pm$ 0,02	2,84 $\pm$ 0,04
15	7,35 $\pm$ 0,38	7,61 $\pm$ 1,10	31,23 $\pm$ 4,28	6,94 $\pm$ 0,32
16	7,02 $\pm$ 0,52	4,48 $\pm$ 0,03	41,65 $\pm$ 5,24	2,02 $\pm$ 0,05
17	5,34 $\pm$ 0,43	2,84 $\pm$ 0,05	22,72 $\pm$ 3,67	8,62 $\pm$ 1,81
18	7,69 $\pm$ 0,32	4,32 $\pm$ 0,80	7,28 $\pm$ 0,04	9,31 $\pm$ 0,39
19	6,49 $\pm$ 0,29	2,33 $\pm$ 0,58	1,40 $\pm$ 0,16	2,33 $\pm$ 0,04
20	7,08 $\pm$ 0,11	3,19 $\pm$ 0,12	16,55 $\pm$ 1,49	4,25 $\pm$ 0,59

**Fonte:** Autora, 2021.

Em sedimentos, os elementos Fe e Al são constituintes majoritários e geralmente estudados juntos ao fósforo, por causa da associação química existente entre eles [22, 54]. Visto que as concentrações de ferro e alumínio têm origem natural nos sedimentos, devido à sua formação, quem compõem oxihidróxidos de ferro e aluminossilicatos e estão associados à fração não-apatita do fósforo inorgânico [49, 50].

Já o Ca tem sido estudado nos sedimentos em relação ao fósforo apatita, que compõe a fração inorgânica do P [49]. Segundo Williams e seus colaboradores (1976) essa associação do fósforo ao cálcio pode ser considerada de origem dendrítica [23].

O teor de MO nos sedimentos pode ser associado ao fósforo orgânico de acordo com Albacete *et. al.* (2012) [22]. Já Yang *et. al.* (2019) em seu estudo relaciona a matéria orgânica com fósforo em solo, e afirmam que o grau com que o P é atraído pela MO é influenciado pelas formas de P presentes e vários outros fatores ambientais e biogeoquímicos [4, 55]. Zhang *et. al.* (2014) encontraram em estudos que a matéria orgânica pode diretamente enriquecer o fósforo em solo e também é o principal fator de adsorção e dessorção desse elemento através de vários mecanismos.

Na literatura alguns autores classificaram os sedimentos de acordo com o teor de matéria orgânica. Essa classificação divide-se em três níveis de qualidade ambiental: bom, para teor de MO < 5%, moderado ou alerta, quando  $5\% < \text{MO} < 10\%$  e ruim ou preocupante para teor de MO > 10% [56, 57]. De acordo com essa classificação, 12 pontos de amostragem da área em estudo apresentaram teor de matéria orgânica abaixo de 5% (1, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 19 e 20) (Tabela 6), então podem ser interpretados com boa qualidade ambiental, 6 pontos (2, 3, 11, 15, 17 e 18) enquadram-se no nível de alerta e 2 pontos (Tabela 6) classificaram-se como preocupantes com teor de MO maior que 10% (5 e 6).

#### **4.5 Análise de correlação**

Para identificar os fatores que controlam a adsorção do fósforo nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba, realizou-se a correlação linear entre todos os parâmetros estudados, utilizando as informações da Tabela 6. A análise de correlação permite verificar se parâmetros analisados possuem as mesmas informações de acordo com a similaridade entre as amostras, que indica mesma origem. Para a análise utilizou-se as concentrações de PT, PI, PO, PAP e PNAP (Tabela 5) e Fe, Al, Ca e MO (Tabela 6). A matriz com os coeficientes de correlação de Pearson obtida está disposta da Tabela 7. Foram

consideradas correlações significativas os valores de coeficientes iguais ou maior que 0,50 para o nível de confiança de 95 % e  $p < 0,05$ .

**Tabela 7-** Matriz de correlação de Pearson entre os teores das frações de fósforo, Fe, Al, Ca e MO nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba (n=20).

	PT	PI	PO	PNAP	PAP	Fe	Al	Ca	MO
PT	1,00								
PI	<b>0,99</b>	1,00							
PO	<b>0,68</b>	<b>0,54</b>	1,00						
PNAP	0,47	0,39	<b>0,69</b>	1,00					
PAP	<b>0,86</b>	<b>0,91</b>	0,29	0,03	1,00				
Fe	-0,31	-0,38	0,10	0,32	-0,53	1,00			
Al	0,11	0,04	0,36	0,42	-0,09	<b>0,52</b>	1,00		
Ca	0,39	0,43	0,05	-0,21	<b>0,56</b>	-0,44	0,10	1,00	
MO	<b>0,51</b>	0,42	<b>0,72</b>	<b>0,77</b>	0,14	0,18	0,23	0,06	1,00

Os valores em negrito indicam correlações significativas.

Fonte: Autora, 2021.

Analisando a Tabela 7, nota-se correlações significativas entre o fósforo total e as frações inorgânica ( $r = 0,99$ ) e orgânica ( $r = 0,68$ ). Em estudo realizado por Canuto (2013) em sedimentos do Reservatório Macela foram encontradas correlações similares com as do presente estudo [5]. Albacete *et. al.* (2012) utilizaram o mesmo método de extração de fósforo, e o resultado do fracionamento indica que o PI é a principal fração por apresentar boa correlação com o PT ( $r = 0,99$ ) [22]. Ainda neste contexto, observou-se também correlação significativa entre as frações PI e PO ( $r = 0,54$ ).

Além disso, observaram-se baixas correlações entre as frações de PT, PI, PO, PNAP e os elementos Fe, Al e Ca ( $r < 0,50$ ) (Tabela 7). Esses resultados sugerem que os elementos citados não são os principais fatores que controlam a adsorção de P nos sedimentos. No entanto, PAP e Ca foram correlacionados significativamente ( $r = 0,56$ ), indicando que provavelmente o Ca controla a adsorção de P apatita na fração inorgânica [49].

Por outro lado, a MO apresentou boa correlação com o PT ( $r = 0,51$ ) e principalmente com o PO ( $r = 0,72$ ) (Tabela 7). Pardo *et. al.* (2003) afirmam que apesar do fósforo orgânico ser geralmente considerado uma única fração, sua

origem e natureza foram estudadas por vários autores, e segundo eles a reserva ou estoque de PO nos sedimentos inclui complexos húmicos e fúlvicos, ésteres de fosfato, fosfatos de açúcar, fitato e outros compostos [21]. Além disso, a matéria orgânica pode atuar na sorção de fosfato nos sedimentos de duas maneiras: absorvendo fosfato ou bloqueando os locais de sorção [55]. Baseado nisso, a forte correlação entre a MO e o PO, no presente estudo, indica ser a matéria orgânica um importante fator controlador do fósforo orgânico nos sedimentos.

Foi observada também forte correlação entre MO e PNAP ( $r = 0,77$ ) (Tabela 7), sugerindo que a matéria orgânica controla a essa fração de fósforo não-apatita nos sedimentos. Ao contrário do que geralmente é esperado, PNAP não apresentou correlações significativas com o Fe ( $r = 0,32$ ) e Al ( $r = 0,42$ ).

#### **4.6 Análise quimiométrica**

A análise quimiométrica foi realizada utilizando duas técnicas de análise multivariada, PCA e HCA, a fim de identificar padrões de similaridade e distribuição entre as variáveis analisadas e os pontos de amostragem.

##### *4.6.1 Análise de componentes principais*

A PCA foi aplicada ao conjunto de valores médios das variáveis analisadas com o objetivo de perceber um possível agrupamento entre os pontos de amostragem. Foi construída uma matriz de dados  $20 \times 9$ , sendo 20 os objetos amostrais que corresponde aos pontos de amostragem de 1 a 20, e 9 as variáveis, que são: PT, PI, PO, PAP, PNAP, Al, Ca, Fe e MO.

Para garantir que as influências relativas das diferentes variáveis sobre o modelo fossem independentes das unidades dessas variáveis, foi feito o auto escalonamento nas colunas da matriz de dados, para que a nova variável tenha média nula e variância unitária [30].

O número de variáveis iniciais de 9 foi reduzido a 2, de forma que a PCA considerou apenas as duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) representativas na distribuição das componentes. De acordo com a Tabela 8 pode ser observado que essas duas componentes juntas conseguem explicar

aproximadamente 74,5% da variância total das informações contidas nas variáveis iniciais, e por isso elas são utilizadas para classificar as amostras. A Figura 6 mostra graficamente os dados apresentados na Tabela 8 referentes à variância explicada por cada componente principal.

A PC1 representa 45,18% da variância explicada e foi constituída por quase todas as frações de fósforo, com exceção de PNAP, e MO. Observando a Tabela 9 nota-se que os coeficientes da PC para esses parâmetros são todos positivos, e significa que quanto maior o valor das variáveis iniciais, maior também é o deslocamento dos objetos no sentido positivo da componente, nesse caso da PC1. Já a PC2 foi responsável por 29,34% da variância total dos dados, e apresenta o PNAP, Fe, Al e Ca como elementos constituintes da PC, destes apenas o Ca apresenta coeficiente negativo, ou seja, o deslocamento dos objetos em relação a esse elemento é no sentido negativo no eixo da PC2. Isso pode ser visualizado de forma mais clara no gráfico de *loadings*, (Figura 13) que mostra a composição das componentes principais em relação às variáveis.

**Tabela 8-** Variância percentual das componentes principais calculadas para os dados da matriz original.

<b>Componente Principal</b>	<b>Variância Explicada (%)</b>	<b>Variância Acumulada (%)</b>
<b>PC1</b>	45,18	45,18
<b>PC2</b>	29,34	74,52
<b>PC3</b>	11,18	85,70
<b>PC4</b>	6,17	91,88
<b>PC5</b>	3,58	95,46
<b>PC6</b>	3,05	98,51
<b>PC7</b>	1,22	99,73
<b>PC8</b>	0,27	100,00
<b>PC9</b>	0,00	100,00

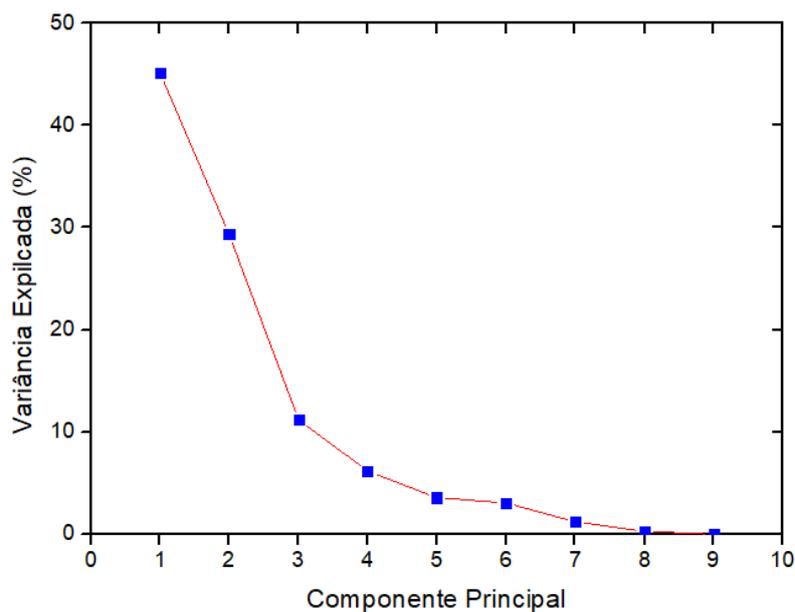
**Fonte:** Autora, 2021.

**Tabela 9-** Coeficientes das variáveis extraídas das componentes principais.

Variável	PC1	PC2
P T	<b>0,48</b>	-0,08
P I	<b>0,46</b>	-0,16
P O	<b>0,38</b>	0,28
PNAP	0,29	<b>0,43</b>
PAP	<b>0,38</b>	-0,34
Fe	-0,12	<b>0,50</b>
Al	0,11	<b>0,36</b>
Ca	0,21	<b>-0,33</b>
MO	<b>0,33</b>	0,32

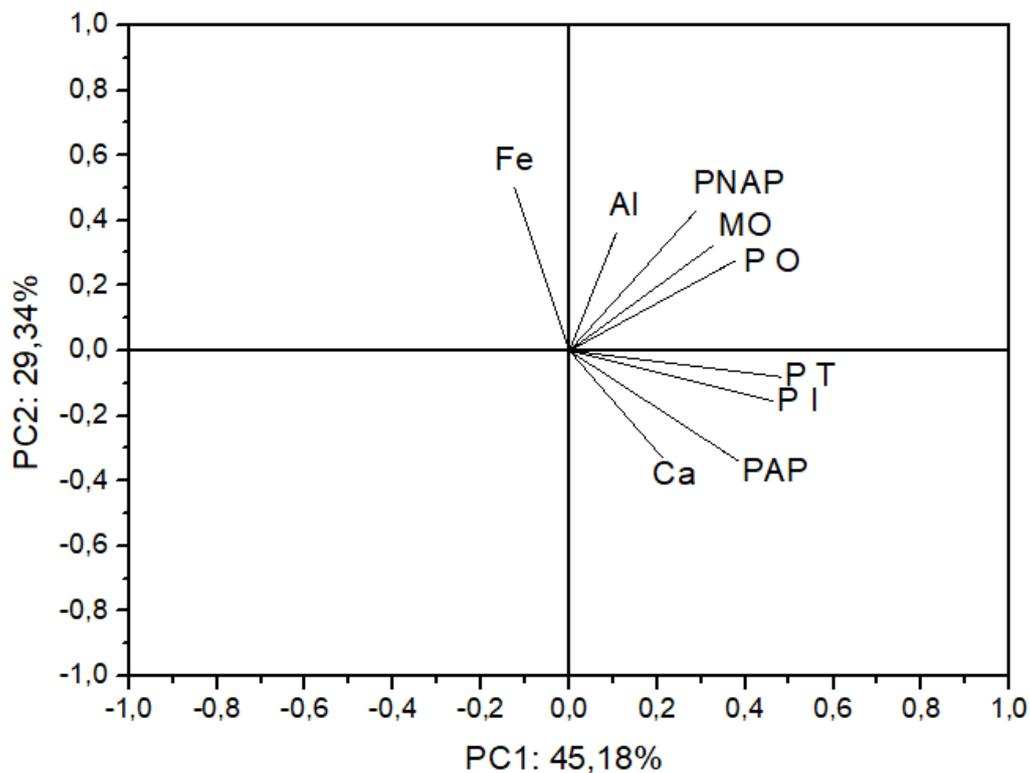
Fonte: Autora, 2021.

É possível notar ainda, através da Tabela 8 assim como na Figura 12 que a partir da terceira componente principal, a porcentagem de explicação da variável através dessas componentes é cada vez menor. De fato, última componente (PC9) não consegue explicar a similaridade entre as amostras, e isso só reforça ainda mais a importância das duas primeiras componentes como já visto.

**Figura 12-** Percentual de variância explicada para cada componente principal.

Fonte: Autora, 2021.

**Figura 13-** Gráfico de *loadings* das duas primeiras componentes principais para as variáveis determinadas nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.

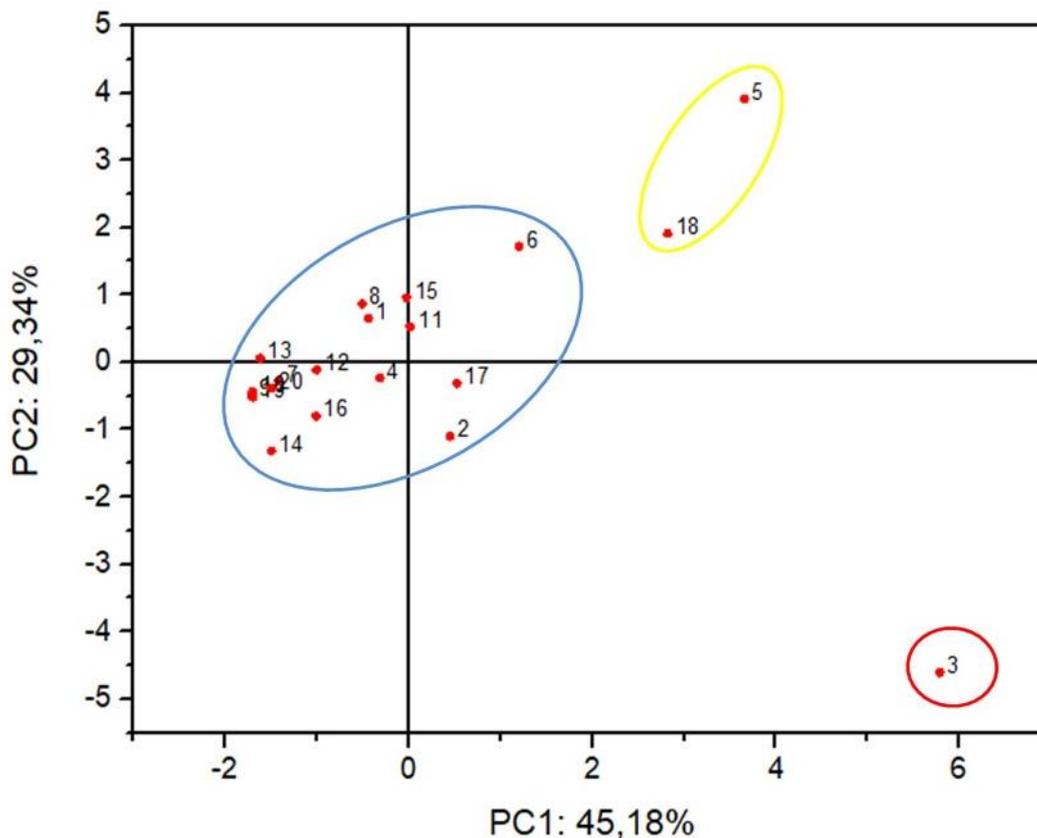


**Fonte:** Autora, 2021.

O gráfico de *scores*, disposto na Figura 14, mostra a separação das amostras de sedimento em grupos de acordo com a similaridade ou divergência entre as concentrações das variáveis analisadas.

Observando o gráfico da Figura 14, percebe-se que a PCA separou os pontos de amostragem em três grupos. O primeiro deles destacado na cor vermelha compõe apenas o ponto 3, que é influenciado principalmente pelas concentrações de PT, PI e PAP na PC1. O segundo grupo (amarelo) é composto pelos pontos 5 e 18, e o último grupo separado pela cor azul é composto pelos demais pontos de amostragem (1, 2, 4, 6 a 17, 19 e 20). Estes estão distribuídos na região com *scores* positivos e negativos no eixo da PC1 quanto na PC2.

**Figura 14-** Gráfico de scores das duas primeiras componentes principais para as concentrações das variáveis determinadas nos pontos de amostragem da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.



**Fonte:** Autora, 2021.

Observando as Tabelas 5 e 6 e Figura 14, observa-se que os grupos vermelho e amarelo separados pela PCA são compostos pelos pontos que se destacam com maiores concentrações de fósforo e, de modo geral, dos elementos correlacionados. Estes pontos (3, 5 e 18) são localizados nas regiões das principais indústrias do estado de Sergipe, além de serem áreas onde lançamento de efluentes urbanos e industriais e predomina também o cultivo de cana-de-açúcar e desenvolvimento de outras atividades agrícolas, sugerindo que houve interferência antropogênica. Observa-se ainda que o maior grupo, que é composto pelos demais pontos, de modo geral apresentaram baixas concentrações dos parâmetros analisados. Contudo isso não indica estes pontos não sofrem influência da ação do homem.

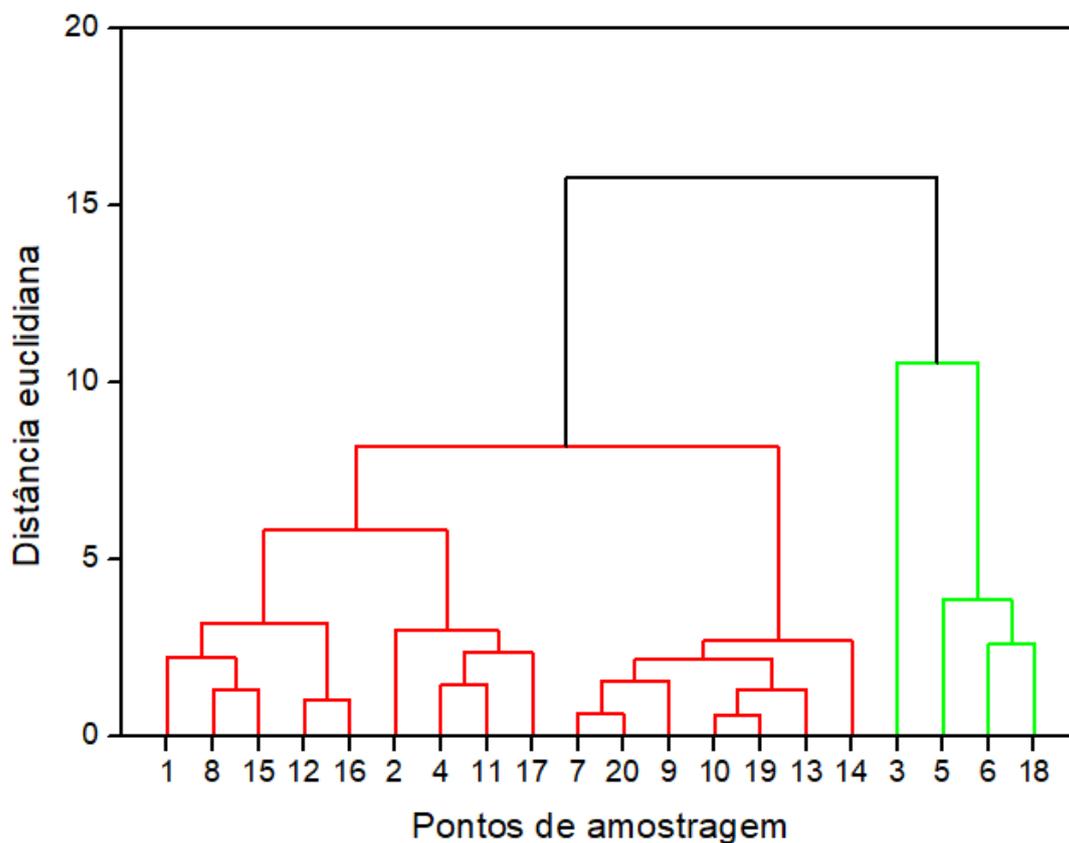
#### 4.6.2 Análise de agrupamento hierárquico

A HCA, de forma muito semelhante à PCA, também foi aplicada ao conjunto de valores médios das variáveis analisadas neste estudo com o objetivo de perceber possível agrupamento tanto entre os pontos de amostragem quanto entre as variáveis para verificar a similaridade entre ambos.

A matriz de dados de entrada foi composta por 9 variáveis (PT, PI, PO, PNAP, PAP, Al, Ca, Fe e MO) e 20 objetos amostrais (os vinte pontos de amostragem). Para o processamento da análise foi utilizado o método de ligação *ward* com cálculo da medida de distância euclidiana. Como resultado, a HCA gerou dois gráficos que estão apresentados nas Figuras 15 e 16 que mostram os grupos formados pela dissimilaridade entre os teores das variáveis e os objetos avaliados nos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.

Observa-se inicialmente na Figura 15 a formação de dois grandes grupos, sendo o grupo 1 (vermelho) composto pelos pontos de amostragem 1, 2, 4, 7 a 17,19 e 20 que de modo geral apresentaram concentrações das variáveis analisadas menores, em relação aos demais pontos, que compõem o grupo 2 (verde), são eles: pontos 3, 5, 6 e 18.

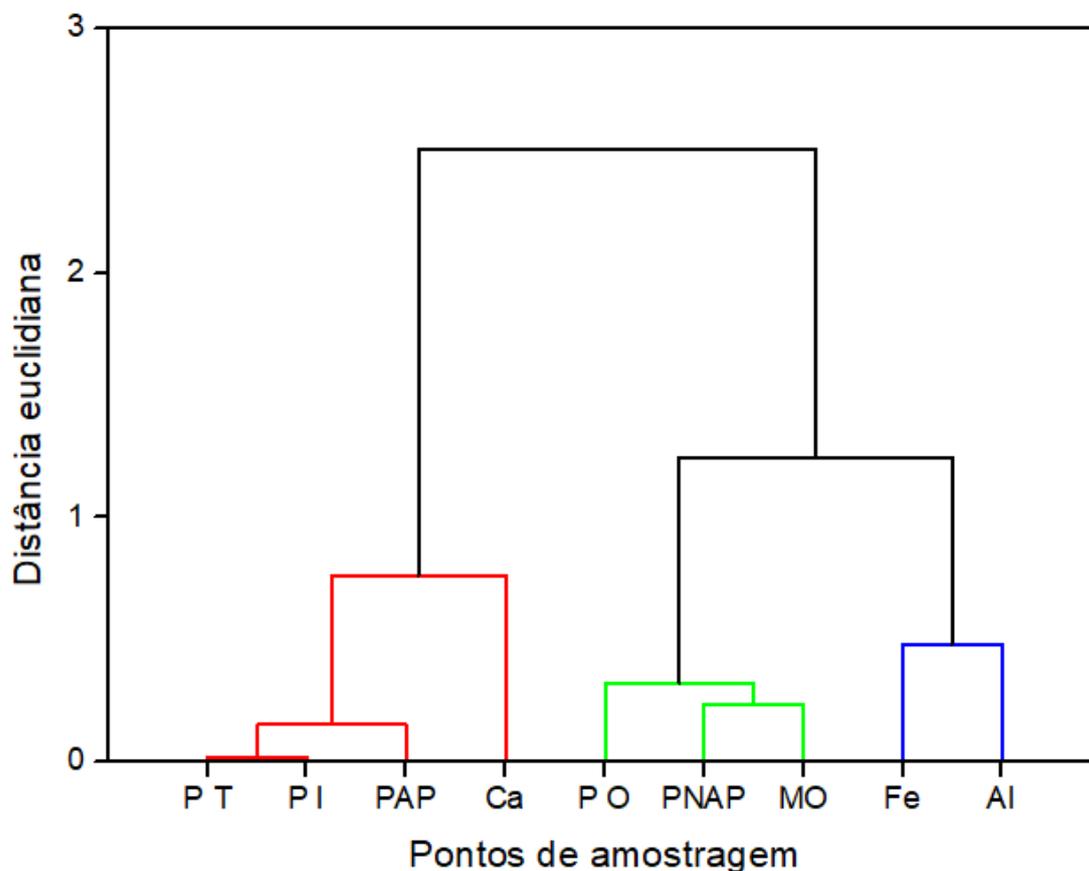
**Figura 15-** Dendograma da HCA para os grupos formados pela dissimilaridade das distâncias euclidianas em relação aos pontos de amostragem dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba.



**Fonte:** Autora, 2021.

Há também a formação de três grupos formados pela a dissimilaridade em relação às variáveis, pode ser observado na Figura 16. O primeiro grupo (vermelho) é formado por PT, PI, PAP e Ca, o segundo (verde) por PO, PNAP e MO, e o último grupo (azul) formado por Fe e Al. A separação das variáveis da HCA corrobora também com a análise de correlação descrita anteriormente, pois é possível observar que apresentaram forte correlações entre si (Tabela 7).

**Figura 16-** Dendograma da HCA para os grupos formados pela dissimilaridade das distâncias euclidianas em relação aos teores das variáveis analisadas nos pontos de amostragem dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba.



**Fonte:** Autora, 2021.

Além disso, através da análise de agrupamento hierárquico é possível observar que há uma concordância entre as análises, pois os grupos separados tanto em relação às amostras, quanto às variáveis corroboram com os resultados apresentados na análise de componentes principais. Canuto (2013) e Silva (2019) também observaram essa concordância entre os resultados obtidos com a PCA e HCA em seus estudos. No primeiro estudo citado foi analisada a similaridade de amostras de sedimentos em relação às mesmas variáveis estudadas no presente trabalho, mas aplicadas no Reservatório Macela. No outro estudo, o autor analisou metais em sedimentos da mesma área de estudo deste trabalho [5, 30].

## 5 CONCLUSÕES

As concentrações das formas de fósforo nas amostras de sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japarutuba apresentaram uma faixa de variação e de modo geral as menores concentrações de fósforo ocorreram nos pontos 9, 13, 14 e 20, no entanto os maiores valores de concentração foram observados nos pontos 3, 5 e 18, que são localizados em regiões com maior influência de ações antropogênicas.

As correlações entre ferro, alumínio, cálcio com as concentrações de fósforo (PT, PI, PO e PNAP) indicam que esses elementos não são os principais fatores que controlam a adsorção de P nos sedimentos para essas frações ( $r < 0,50$ ). Em contrapartida, PAP e Ca foram correlacionados significativamente ( $r = 0,56$ ), indicando que provavelmente o Ca controla a adsorção de P apatita na fração inorgânica. Correlações significativas entre a matéria orgânica e as frações de fósforo total ( $r = 0,51$ ) e orgânico ( $r = 0,72$ ). Sugerem que esta é um importante fator controlador do fósforo orgânico. Foi observada também forte correlação entre MO e PNAP ( $r = 0,77$ ), isso indica que a matéria orgânica provavelmente também controla essa fração de fósforo não-apatita nos sedimentos.

De acordo com o índice de poluição por fósforo a maioria dos pontos avaliados apresentaram valores de PT menor que  $300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , indicando que os sedimentos são considerados não poluídos. No entanto, os pontos 3, 5 e 18 foram classificados como moderadamente poluídos, por apresentam valores de concentração no intervalo de  $500 < \text{PT} < 1300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Sugerindo que estes resultados podem estar associados às interferências antropogênicas provocadas pelas práticas realizadas nas áreas analisadas. Nenhum ponto da região estudada classificou-se como altamente poluído.

Cabe ressaltar que a legislação brasileira por meio da resolução CONAMA 454/2012, não prevê valores para avaliar a qualidade de sedimentos por fósforo, mas estabelece diretrizes sobre a disposição e qualidade de material a ser dragado. O valor alerta indicado na resolução para fósforo total é de  $2000 \text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , isso indica que os pontos com maiores concentrações de PT

observados neste estudo estão abaixo do valor alerta proposto, e não seriam considerados contaminados por fósforo.

A análise de componentes principais explicou 74,5% da variância total das informações contidas nas variáveis estudadas e indicou a formação de três grupos formados pelos pontos de amostragem: o primeiro composto apenas pelo ponto 3, o segundo pelos pontos 5 e 18 e o último pelos pontos 1, 2, 4, 6 a 17, 19 e 20. Esses agrupamentos provavelmente foram baseados nas semelhanças entre as características dos pontos. Enquanto pela análise de agrupamento hierárquico as amostras foram separadas em dois grupos, um deles formado pelos pontos 3, 5, 6 e 18, e o segundo composto pelos demais pontos estudados.

De modo geral, os resultados da análise quimiométrica corroboram com as demais análises realizadas, isso é comprovado pelas correlações existentes entre as variáveis analisadas e mostradas ao longo do trabalho.

Os resultados apresentados satisfazem os objetivos propostos, e evidencia que os sedimentos distribuídos ao longo da bacia hidrográfica do rio Japaratuba sofrem interferência antropogênica, principalmente nas regiões onde predomina o desenvolvimento de atividades agrícolas e industriais, bem como aporte de efluentes domésticos irregulares.

## 6 PERSPECTIVAS

- Através de nova amostragem, avaliar principalmente os pontos mais impactados destacados nesse trabalho, fazendo análise não só do sedimento, mas também da água.
- Determinação de outros poluentes, ou nutriente como por exemplo nitrogênio, e avaliar juntamente com esse estudo as mudanças ocorridas e a relação com as atividades desenvolvidas na região.
- Com os resultados obtidos, correlacionar com os resultados do presente estudo para, se possível, auxiliar na manutenção da qualidade desse importante recurso hídrico, que é a bacia hidrográfica do rio Japaratuba.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] Mendes, B.; Oliveira, J. F. S. *Qualidade Da Água Para Consumo Humano*, 1ª Edição.; Editora Lidel: Lisboa, 2004.
- [2] Ruttenberg, K. C. The Global Phosphorus Cycle. *Treatise Geochemistry Second Ed.*, **2013**, 10, 499–558. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00813-5>.
- [3] Daneshgar, S.; Callegari, A.; Capodaglio, A.; Vaccari, D. The Potential Phosphorus Crisis: Resource Conservation and Possible Escape Technologies: A Review. *Resources*, **2018**, 7 (2), 37. <https://doi.org/10.3390/resources7020037>.
- [4] Wu, Y.; Luo, J.; Zhang, Q.; Aleem, M.; Fang, F.; Xue, Z.; Cao, J. Potentials and Challenges of Phosphorus Recovery as Vivianite from Wastewater: A Review. *Chemosphere*. 2019, pp 246–258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.138>.
- [5] Canuto, F. A. B. Fracionamento Químico de Fósforo Em Testemunho de Sedimento Do Reservatório Macela, Itabaiana-Sergipe. Universidade Federal de Sergipe- Dissertação de Mestrado em Química: São Cristóvão-SE 2013, p 113.
- [6] Santos, D. B. Fósforo Como Marcador Geoquímico Para Avaliação Dos Impactos Nos Sedimentos Do Rio Do Sal - Aracaju/SE (Brasil). Universidade de Aveiro - Dissertação de Mestrado em Química Analítica e Controle de Qualidade: Portugal 2009, p 88.
- [7] Passos, E. A. Especificação de Fósforo Em Sedimentos Do Açude Da Marcela Em Itabaiana-SE. Universidade Federal de Sergipe - Monografia (Bacharelado em Química): São Cristóvão-SE 2001.
- [8] Marins, R. V.; De Paula Filho, F. J.; Rocha, C. A. S. Phosphorus Geochemistry as a Proxy of Environmental Estuarine Processes at the Jaguaribe River, Northeastern Brazil | Geoquímica de Fósforo Como Indicadora Da Qualidade Ambiental e Dos Processos Estuarinos Do Rio Jaguaribe - Costa Nordeste Oriental Brasil. *Quim. Nova*, **2007**, 30 (5). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500029>.
- [9] Xiang, S. L.; Zhou, W. Bin. Phosphorus Forms and Distribution in the Sediments of Poyang Lake, China. *Int. J. Sediment Res.*, **2011**, 26 (2), 230–238. [https://doi.org/10.1016/S1001-6279\(11\)60089-9](https://doi.org/10.1016/S1001-6279(11)60089-9).
- [10] Kisand, A. Distribution Sediment Phosphorus Fractions in Hypertrophic Strongly Stratified Lake Verevi. *Hydrobiologia*, **2005**, 547, 33–39.
- [11] Temporetti, P.; Snodgrass, K.; Pedrozo, F. Dynamics of Phosphorus in Sediments of a Naturally Acidic Lake. *Int. J. Sediment Res.*, **2013**, 28 (1), 90–102.
- [12] Barik, S. K.; Bastia, T. K.; Behera, D.; Rath, P.; Bramha, S.; Mohanty, P. K. Distribution of Geochemical Fractions of Phosphorus and Its Ecological Risk in Sediment Cores of a Largest Brackish Water Lake, South Asia.

- International Journal of Sediment Research*. 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.11.004>.
- [13] Yuan, S.; Tang, H.; Xiao, Y.; Xia, Y.; Melching, C.; Li, Z. Phosphorus Contamination of the Surface Sediment at a River Confluence. *Journal of Hydrology*. 2019, pp 568–580.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.02.036>.
- [14] PORTO, R. L. L. *Hidrologia Ambiental*; Edusp, Ed.; (Coleção ABRH de Recursos Hídricos, v. 3): São Paulo, 1991.
- [15] Araújo, D. R.; Mendonça, A. S. F.; dos Reis, J. A. T. Variance Analysis and Comparison of Trophic State Indexes: Rio Bonito and Suíça Power Plants Reservoirs. *Eng. Sanit. e Ambient.*, **2018**, 23 (1), 55–62.  
<https://doi.org/10.1590/S1413-41522018162462>.
- [16] Ni, Z.; Wang, S.; Wu, Y.; Pu, J. Science of the Total Environment Response of Phosphorus Fractionation in Lake Sediments to Anthropogenic Activities in China. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 699, 134242.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134242>.
- [17] Zhang, Y.; Gao, X.; Wang, C.; Chen, C. A.; Zhou, F.; Yang, Y. Geochemistry of Phosphorus in Sediment Cores from Sishili Bay, China. *MPB*, **2016**, 113 (1–2), 552–558.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.050>.
- [18] Tundisi, J. G. *Água No Século XXI: Enfrentando a Escassez*; São Paulo: Rima, 2003.
- [19] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente  
<http://www2.mma.gov.br/port/conama/> (accessed Jul 2, 2019).
- [20] Pardo, P.; Rauret, G.; López-Sánchez, J. F. Shortened Screening Method for Phosphorus Fractionation in Sediments: A Complementary Approach to the Standards, Measurements and Testing Harmonised Protocol. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 508 (2), 201–206.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.005>.
- [21] Rauret, P. P. J. F. L. G. Relationships between Phosphorus Fractionation and Major Components in Sediments Using the SMT Harmonised Extraction Procedure. **2003**, 248–254. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1897-y>.
- [22] García-Albacete, M.; Martín, A.; Cartagena, M. C. Fractionation of Phosphorus Biowastes: Characterisation and Environmental Risk. *Waste Manag.*, **2012**, 32 (6), 1061–1068.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.003>.
- [23] Williams, T. D., Jaquet, T. M., Thomas, P. L. Phosphorus in the Surficial Sediments of Lake. *J. Fish. Res. Board Canada*, **1976**, 33, 413–429.
- [24] Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*, 6th ed.; Bookman: Porto Alegre, 2009.
- [25] Barbosa, A. C. G. Caracterização Geoquímica Marinha e Avaliação Do Impacto Das Atividades Antrópicas e de Exploração de Petróleo Sobre

- Os Sedimentos Da Plataforma Continental Do Estado de Sergipe e Sul Do Estado de Alagoas. Universidade Federal de Sergipe- Dissertação de Mestrado em Química: São Cristóvão-SE 2010, p 121.
- [26] Ojeda, C. B. Determination of Rhodium : Since the Origins until Today ICP-OES and ICP-MS. **2007**, *71*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.024>.
- [27] Pena-pereira, F.; Costas-mora, I.; Romero, V.; Lavilla, I. Advances in Miniaturized UV-Vis Spectrometric Systems. *Trends Anal. Chem.*, **2011**, *30* (10), 1637–1648. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.018>.
- [28] Kumar, N.; Bansal, A.; Sarma, G. S.; Rawal, R. K. Chemometrics Tools Used in Analytical Chemistry: An Overview. *Talanta*, **2014**, *123*, 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.003>.
- [29] Drab, K.; Daszykowski, M. Clustering in Analytical Chemistry. *J. AOAC Int.*, **2014**, *97* (1), 29–38. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.SGEDrab>.
- [30] Silva, A. S. da. Avaliação e Distribuição de Metais Traço Em Sedimentos Superficiais Da Bacia Hidrográfica Do Rio Japarutuba/SE. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe: São Cristóvão-SE 2019, p 97.
- [31] Granato, D.; Santos, J. S.; Escher, G. B.; Ferreira, B. L.; Maggio, R. M. Use of Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) for Multivariate Association between Bioactive Compounds and Functional Properties in Foods: A Critical Perspective. *Trends Food Sci. Technol.*, **2018**, *72* (2018), 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.006>.
- [32] Zhang, R.; Wu, F.; Liu, C.; Fu, P.; Li, W.; Wang, L.; Liao, H.; Guo, J. Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in Different Trophic Sediments of Lakes from the Middle and Lower Reaches of Yangtze River Region and Southwestern Plateau, China. *Environ. Pollut.*, **2008**, *152* (2), 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.024>.
- [33] Maynard, I. F. N.; Cruz, M. A. S.; Gomes, L. J. CONSTRUÇÃO E VALIDAÇÃO DO COMPONENTE HIDROLÓGICO DE UM ÍNDICE DE SUSTENTABILIDADE PARA A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAPARATUBA EM SERGIPE. 2º Congresso Internacional RESAG Gestão da Água e Monitoramento Ambiental: Aracaju/SE 2015, pp 1–11.
- [34] Cruz, M. A. S.; Gonçalves, A. D. A.; Aragão, R.; Amorim, J. R. A.; Mota, P. V.; Srinivasan, V. S.; Garcia, C. A. B.; Figueiredo, E. E. Spatial and Seasonal Variability of the Water Quality Characteristics of a River in Northeast Brazil. *Environ. Earth Sci.*, **2019**, *78* (3), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8087-5>.
- [35] Aragão, R. de; Almeida, J. A. P. de; Figueiredo, E. E. de; Srinivasan, V. S. Mapeamento Do Potencial de Erosão Laminar Na Bacia Do Rio Japarutuba, SE, via SIG. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.*, **2011**, *15* (7), 731–740. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662011000700012>.
- [36] ANA. Agência Nacional de Águas

- <http://progestao.ana.gov.br/portal/progestao/panorama-dos-estados/se> (accessed Jun 20, 2019).
- [37] SEMARH. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos <https://www.semarh.se.gov.br> (accessed Jul 2, 2019).
- [38] Reis, J. de O. M. Avaliação Química Da Recuperação Temporal de Um Ambiente Fluvial Impactado Por Despejos de Água Produzida. O Caso Do Rio Japarutuba/SE. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe: São Cristóvão-SE 2011, p 74.
- [39] SEMARH; SRH. ELABORAÇÃO DOS PLANOS DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS JAPARATURA, PIAUÍ E SERGIPE. Aracaju/SE 2014.
- [40] Santos, E.; Souza, M. R. R.; Vilela Junior, A. R.; Soares, L. S.; Frena, M.; Alexandre, M. R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Superficial Water from a Tropical Estuarine System: Distribution, Seasonal Variations, Sources and Ecological Risk Assessment. *Mar. Pollut. Bull.*, **2018**, 127 (December 2017), 352–358. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.014>.
- [41] US-EPA, E. P. A. Methods for Colletion, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B01-002, Office of Water; Whashington, DC, 2001.
- [42] Waterlot, C. Alternative Approach to the Standard, Measurements and Testing Programme Used to Establish Phosphorus Fractionation in Soils. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1003, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.059>.
- [43] Murphy, J.; Riley, J. P. A MODIFIED SINGLE SOLUTION METHOD FOR THE DETERMINATION OF PHOSPHATE IN NATURAL WATERS. *Anal. Chim. Acta*, **1962**, 31–36.
- [44] Shrivastava, A.; Gupta, V. Methods for the Determination of Limit of Detection and Limit of Quantitation of the Analytical Methods. *Chronicles Young Sci.*, **2011**, 2 (1), 21. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>.
- [45] Carneiro, M. E. R.; Arguelho, M. de L. P. de M. *Plataforma Continental de Sergipe e Alagoas : Geoquímica Sedimentar e Comunidade Bêntica*; Editora UFS, Ed.; São Cristóvão-SE, 2018.
- [46] Merten, G. H.; Poleto, C. *Qualidade Dos Sedimentos*; ABRH: Porto Alegre, 2006.
- [47] Medeiros, J. J. G.; Perez, C. B.; Gomez, E. F. Analytical Phosphorus Fractionation in Sewage Sludge and Sediment Samples. **2005**, 873–878. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2989-z>.
- [48] Li, Z.; Zhang, R.; Liu, C.; Zhang, R. *Jo Ur I P Re. Sci. Total Environ.*, **2019**, 134417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134417>.
- [49] Shan, B.; Li, J.; Zhang, W.; Di, Z.; Jin, X. Characteristics of Phosphorus Components in the Sediments of Main Rivers into the Bohai Sea. *Ecol. Eng.*, **2016**, 97, 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.042>.

- [50] Zhang, W.; Jin, X.; Zhu, X.; Shan, B.; Zhao, Y. Phosphorus Characteristics , Distribution , and Relationship with Environmental Factors in Surface Sediments of River Systems in Eastern China. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2016**. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7079-1>.
- [51] Cazati, C. A. Fracionamento Do Fósforo Em Sedimentos Superficiais Do Complexo Estuarino de Paranaguá. Universidade Federal do Paraná- Dissertação de Mestrado em Oceanografia: Pontal do Paraná 2010, p 94.
- [52] Wu, Z.; Wang, S.; Ji, N. Phosphorus ( P ) Release Risk in Lake Sediment Evaluated by DIFS Model and Sediment Properties : A New Sediment P Release Risk Index. *Environ. Pollut.*, **2019**, 255, 113279. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113279>.
- [53] Nunes, M. de L. F. Distribuição e Fracionamento de Fósforo Nos Sedimentos Dos Rios Bacanga e Anil Na Ilha Do Maranhão. Universidade Federal do Maranhão: São Luís- MA 2013, p 99.
- [54] Wang, C.; Geng, Y.; Cheng, L.; Mao, Y. Speciation, Mass Loadings, and Fate of Phosphorus in the Sewage Sludge of China. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2018**, 25 (35), 35531–35537. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3520-y>.
- [55] Yang, X.; Chen, X.; Yang, X. Effect of Organic Matter on Phosphorus Adsorption and Desorption in a Black Soil from Northeast China. *Soil Tillage Res.*, **2019**, 187 (June 2018), 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.11.016>.
- [56] Marin, V.; Moreno, M.; Vassallo, P.; Vezzulli, L.; Fabiano, M. Development of a Multistep Indicator-Based Approach (MIBA) for the Assessment of Environmental Quality of Harbours. *ICES J. Mar. Sci.*, **2008**, 65 (8), 1436–1441. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn117>.
- [57] Santos, L. G. G. V. AVALIAÇÃO DO APORTE E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO FRANCISCO USANDO BIOMARCADORES LIPÍDICOS. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe: São Cristóvão-SE 2019, p 138.