UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Geociências

RODRIGO ESTEVES ROCHA

GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS FLUVIAIS E SUA RELAÇÃO COM O FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO DE CAMPINAS, SP

CAMPINAS
2024

RODRIGO ESTEVES ROCHA

GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS FLUVIAIS E SUA RELAÇÃO COM O FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO DE CAMPINAS, SP

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM GEOCIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. ALFREDO BORGES DE CAMPOS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO RODRIGO ESTEVES ROCHA E ORIENTADO PELO PROF. DR. ALFREDO BORGES DE CAMPOS

CAMPINAS
2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

R582g

Rocha, Rodrigo Esteves, 1997-
Geoquímica de sedimentos fluviais e sua relação com o fracionamento de fósforo em águas de abastecimento público de Campinas, SP / Rodrigo Esteves Rocha. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Alfredo Borges de Campos.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Geociências.

1. Geoquímica ambiental. 2. Sedimentos fluviais. 3. Fósforo - Poluição. 4. Eutrofização. 5. Bacias hidrográficas - Atibaia, Rio (SP). I. De-Campos, Alfredo Borges, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Geociências. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: River sediments geochemistry and its relationship with phosphorus fractionation in public water supply of Campinas, SP
Palavras-chave em inglês:
Environmental geochemistry
River sediments
Phosphorus - Pollution
Eutrophication
River basins - Atibaia River (São Paulo, Brazil)
Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais
Titulação: Mestre em Geociências
Banca examinadora:
Alfredo Borges de Campos [Orientador]
Diego de Souza Sardinha
Wanilson Luiz Silva
Data de defesa: 28-08-2024
Programa de Pós-Graduação: Geociências

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-1195-0488
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/0855663167698996

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

AUTOR: Rodrigo Esteves Rocha

Geoquímica de sedimentos fluviais e sua relação com o fracionamento de fósforo em águas de abastecimento de Campinas, SP

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos
COORIENTADOR:

Aprovado em: 28 / 08 / 2024

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos- Presidente

Prof. Dr. Diego de Souza Sardinha

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

A Ata de Defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora consta no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 28 de agosto de 2024.

SÚMULA/BIOGRAFIA

Rodrigo Esteves Rocha é natural de Ribeirão Preto (SP). Graduado em Geologia pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Campus de Rio Claro, no ano de 2019. No início da graduação, foi voluntário no grupo PET Geologia, que tem como princípios o tripé de pesquisa, ensino e extensão universitária. Nesta fase, participou de tarefas como dar palestras sobre geociências, organizar eventos acadêmicos, realizar atividades de curta e longa duração sobre temas de Geologia com alunos do ensino fundamental e médio e com a comunidade em geral, para contribuir para a consolidação e difusão da educação tutorial como uma prática de formação científica universitária. Posteriormente, tornou-se bolsista do grupo, e nesta posição ficou responsável por duas das diversas lideranças do grupo, continuando a expandir o alcance e a deixar registrada a contribuição para o curso de Geologia e a comunidade.

Em seguida, foi estagiário no Centro de Estudos Ambientais - CEA Rio Claro com foco em atividades na área de hidrogeologia. Participou do grupo de pesquisa do Laboratório de Recursos Hídricos e Isótopos Ambientais - LARHIA, em que realizou iniciação científica no Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica PIBIC/CNPq/UNESP, sob a supervisão do Dr. Didier Gastmans, ao desenvolver o projeto intitulado "Variações espaciais na condutividade hidráulica do solo em área de recarga do Sistema Aquífero Guarani". Este trabalhou rendeu a publicação de um artigo na Revista do Instituto Geológico, São Paulo, em 2019, e a apresentação do trabalho em forma de *poster* no XX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, em 2018. Também foi bolsista pelo programa C&T+I, pelo projeto de pesquisa intitulado "Hidrosfera", parte de uma colaboração entre a ITAIPU, o Laboratório de Pesquisa Hidrogeológico do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e a Fundação Parque Tecnológico Itaipu. Neste, desenvolveu análise bibliográfica sobre a aplicação de isótopos estáveis de água no estudo da recarga em climas tropicais, com foco na avaliação dos processos relacionados à disponibilidade de água superficial e subterrânea na Bacia Hidrográfica do Paraná.

Seu trabalho de conclusão de curso foi intitulado “Isótopos estáveis na compreensão da recarga no Sistema Aquífero Bauru, município de Araraquara – SP”. Rodrigo foi orientado pelo Dr. Didier Gastmans, utilizando a infraestrutura do LARHIA, com apoio de outros membros estudantes e pesquisadores, e defendeu em dezembro de 2019.

Após a graduação, atuou como Geólogo Trainee na empresa Geozan, entre 2020 e 2021, realizando o acompanhamento de atividades de perfuração e desenvolvimento de poços

tubulares para exploração de águas subterrâneas. Neste cargo foi responsável pela organização e supervisionamento de serviços de perfuração, desenvolvimento e completação de poços tubulares para exploração de águas subterrâneas, coordenando e orientando os demais profissionais no canteiro de obras. Também foi responsável pela confecção de relatórios técnicos de obras e serviços, e execução de estudos hidrogeológicos.

Foi aluno regular de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Geociências, com ênfase em Geologia e Recursos Naturais, no Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Sua trajetória como mestrando teve início com o ingresso no segundo semestre de 2021, no qual cumpriu a disciplina obrigatória "Seminários", ministrada pelos profs. Drs. Wanilson Luiz Silva e Wagner da Silva Amaral. Nesta disciplina, as aulas serviram de fundamentação teórica para a reescrita do projeto de pesquisa, com o aprendizado sobre a prática da escrita científica. Concomitantemente, cursou a disciplina optativa "Tópicos Especiais: Geoquímica e Mineralogia do Solo", ofertada pelo prof. Dr. Alfredo Borges de Campos. Nesta, houve grande contribuição para a compreensão de processos geoquímicos que ocorrem nos solos, e que puderam servir de base para compreender alguns aspectos químicos e mineralógicos deste trabalho.

Além disso, foi bolsista, na modalidade de Pesquisa, da Fundação de Desenvolvimento da UNICAMP (FUNCAMP) no projeto de pesquisa "Caracterização Geoquímica dos Solos da Região de Santa Tereza do Oeste (PR)". Este projeto visou investigar a relação entre parâmetros geoquímicos e a aplicação de pesticidas em solos agricultáveis. celebrado em 2021 entre a UNICAMP e Cardiff University, visando a execução de atividades de pesquisa colaborativa no âmbito do projeto "Global Challenges Research Fund – GCRF, CATALYST: *Transforming resilience across water and food systems*/WP4: *Water, Food and Health resilience*". As atividades realizadas envolveram organizar, analisar e interpretar dados de parâmetros de geoquímica dos solos, e cruzar resultados sobre geoquímica com resultados sobre pesticidas. Os dados de solo foram obtidos em colaboração com pesquisadores da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Os resultados foram apresentados em reuniões virtuais para os organizadores do grupo de pesquisa.

No primeiro semestre de 2022, cursou a disciplina optativa "Tópicos Especiais: *Writing a Scientific Manuscript*", cujos docentes foram os profs. Drs. Giorgio Basilici e Alvaro Penteado Crósta. As aulas práticas forneceram a oportunidade de redigir partes de um artigo científico para o projeto sobre os solos agricultáveis, e nas aulas houve uma interação dinâmica com colegas que avaliaram e sugeriram alterações no *manuscript*. Já no primeiro semestre de 2023, participou da disciplina optativa "Modelagem Hidrogeoquímica", do prof.

Dr. Ricardo Perobelli Borba. Nesta, estudou conceitos fundamentais da hidrogeoquímica, e aprendeu a utilizar o *software* PHREEQC do Serviço Geológico dos Estados Unidos - USGS, que é uma ferramenta poderosa para solucionar problemas em geoquímica ambiental.

Como parte das exigências para a obtenção do título de mestre, foi aprovado por conceito e frequência nas disciplinas mencionadas, obtendo um total da carga horária de 240 horas, equivalente aos 16 créditos exigidos pelo programa. O Coeficiente de Rendimento do aluno é uma métrica que vai de 0 a 4, e Rodrigo obteve a nota máxima de 4,0.

Fez parte do Programa de Estágio Docente – PED, na disciplina de Geoquímica Analítica ministrada pela profa. Dra. Jacinta Enzweiler. Este programa faz parte do Projeto de Participação do Instituto de Geociências, e Rodrigo executou atividades de ensino, acompanhando as aulas teóricas e práticas, além de ter oferecido monitorias para solução de exercícios e dúvidas dos alunos da graduação. Esta participação foi muito positiva na construção do conhecimento sobre geoquímica analítica, que é uma parte essencial da fundamentação teórica desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Espero usar esta área para transmitir minha apreciação às pessoas e organizações que ajudaram a desenvolver e concluir este trabalho, seja de forma direta ou indireta.

Ao prof. Dr. Alfredo Borges de Campos, que desde nosso primeiro contato em 2021 se demonstrou interessado em me acolher como orientando e me mostrar o caminho para me tornar um mestre em Geociências, por ter feito mais do que muitos orientadores fariam, colocando a "mão na massa" para me ajudar com tarefas de laboratório e de campo, além de me ensinar a valiosa lição de como deve ser feito o "pensar científico".

Aos funcionários do Instituto de Geociências da UNICAMP, por me ajudarem a navegar através do espaço físico necessário para o desenvolvimento das atividades, desde salas de aula até laboratórios, por fornecer apoio rápido e eficiente nas exigências do mestrado, e por serem ótimas companhias de conversa nos momentos de relaxamento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 162082/2021-5.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisa em Água - BWRC, à Sociedade de Abastecimento e Saneamento de Água de Campinas – SANASA, por fornecerem os recursos financeiros e técnicos para o desenvolvimento prático do projeto de pesquisa.

Aos profs. Drs. Wanilson Luiz Silva e Ricardo Perobelli Borba, por me auxiliarem nos laboratórios que foram indispensáveis para a conclusão deste projeto, assim como pelas sugestões para a melhora da dissertação durante a banca de qualificação.

À minha mãe Solange, que é o meu maior exemplo de pessoa, que me ensinou os valores do trabalho e da disciplina que tanto foram necessários para a conclusão deste trabalho. Além disso, graças ao seu apoio financeiro e emocional eu sempre pude tomar minhas grandes decisões na vida com calma e perspicácia, fazendo aquilo que ao mesmo tempo me agradava e me ajudava a construir meu próprio caminho do sucesso profissional e pessoal.

Ao meu pai Ricardo, que sempre estimulou em mim o desejo pelo saber e a lógica matemática, que somados com a curiosidade para aprender mais sobre os mistérios do universo eventualmente me levaram a escolher a carreira da Geologia e em seguida a fazer um mestrado em Geociências, o qual ele sempre me apoiou e torceu pelo meu sucesso.

À minha irmã Vívian, que compartilha comigo a inexplicável relação de irmãos, da qual não há espaço que separe e não há tempo que afaste, e por ter me apoiado emocionalmente ao

longo desta trajetória, pela alegria em ver meus avanços, e por ter solucionado todas as minhas dúvidas aleatórias sobre leis e coisas afins que surgem no dia a dia.

À minha namorada Priscila, que desde que conheci tem me apoiado incondicionalmente nesta pesquisa de mestrado, me oferecendo seu tempo e atenção nos mínimos detalhes, me ensinando muito sobre aspectos técnicos e filosóficos da pesquisa científica, e que desde que nos envolvemos pelos laços românticos tem sido minha maior companheira diária, me apoiando nos desafios pessoais e profissionais, além de ser a minha fonte favorita de fofuras nessa vida.

Aos meus familiares, que me mostraram nestes últimos anos que o laço sanguíneo que nos une é formado por carinho e amor, e por me darem a confiança de ter um porto seguro onde quer que eu fosse.

Aos meus amigos que eu fiz durante a graduação, especialmente os ex-moradores da Kaizuka, e os integrantes do Job Master Chef, e aos amigos que estiveram por perto em Campinas, em especial Mari, Laura e Pietro, por continuarem me apoiando nos momentos de dúvidas e incertezas, por acreditarem no meu potencial, e por todos os rolês certos e errados.

Ao Ponce, Job, Beck e Bigode por serem minha fonte diária de risadas, fofocas e memes, mas também por contribuírem para a expansão do meu conhecimento sobre a vastidão deste universo em que vivemos, por todas as conversas sérias sobre o equilíbrio entre vida profissional e pessoal, e por todas as informações técnicas que compartilhamos uns com os outros sobre o mundo da geologia.

Aos meus amigos do pensionato: Céline, André, Kadu e Alane, que fizeram da minha morada em Barão Geraldo uma experiência muito divertida, pelas conversas e risadas espontâneas, e por todas as histórias que passamos.

EPÍGRAFE

"Acreditar em si mesmo é muito importante, mas uma ajudinha de outras pessoas pode ser uma grande bênção". (Tio Iroh)

RESUMO

A qualidade das águas superficiais é afetada por parâmetros físicos, químicos e biológicos, que podem indicar o grau de poluição, contaminação e saúde dos ecossistemas aquáticos. O fósforo é um dos principais indicadores de qualidade da água, pois é um nutriente limitante para a floração de algas, um fenômeno responsável pela redução do oxigênio dissolvido. Esta pesquisa visa entender a distribuição e concentração de fósforo em suas diferentes formas nos sedimentos do alto curso do rio Atibaia, que abrange municípios dos estados de São Paulo e Minas Gerais, e abastece as regiões metropolitanas de São Paulo e Campinas. O objetivo principal do trabalho foi identificar as relações entre as frações de fósforo e os parâmetros geoquímicos dos sedimentos do rio Atibaia. Diante da complexidade dos processos de retenção e liberação de fósforo em sedimentos, esta pesquisa busca contribuir para o conhecimento sobre os fatores que controlam a distribuição e a biodisponibilidade do fósforo em sedimentos, subsidiando a gestão e o monitoramento da qualidade da água. Foram avaliadas as relações entre parâmetros geoquímicos, físico-químicos, granulométricos e mineralógicos dos sedimentos. Na etapa de campo, foram coletadas amostras de sedimento do fundo do tanque de captação de água da SANASA, que opera no rio Atibaia em Campinas. Para isso, foi utilizado um dispositivo do tipo coletor de testemunho. A extração foi conduzida com métodos de fracionamento individual e não sequencial, e posteriormente a medição das concentrações foi feita com espectrometria de luz visível. Os sedimentos apresentam variações significativas em sua composição ao longo de diferentes profundidades da coluna estudada, indicando variações temporais na distribuição do fósforo entre as fases particulada e dissolvida. Predominantemente silicáticos, com baixa perda por ignição e ricos em quartzo e caulinita, os sedimentos variam de areias siltosas a siltes argilosos. As extrações revelaram um fósforo total médio de 1139 ± 316 mg/kg e uma distribuição heterogênea entre frações orgânicas e inorgânicas. A correlação entre mineralogia e granulometria indicou maior retenção de fósforo por adsorção aos minerais secundários nas frações mais finas, com elevado potencial eutrofizante em cenários de represamento. As frações biodisponíveis correspondem a 51 % em média do fósforo total, sugerindo que os sedimentos podem ser uma fonte significativa de fósforo para o rio Atibaia mesmo que as fontes externas desse poluente sejam controladas. A redução das atividades antrópicas durante a pandemia da COVID-19 proporcionou um cenário singular para investigar os processos de retenção e liberação do fósforo nos sedimentos. A tendência de acúmulo do fósforo nos sedimentos e de diminuição da sua forma dissolvida durante esse período de redução da pressão antrópica sugere que os ecossistemas aquáticos possuem mecanismos de resposta dinâmicos às mudanças nas entradas de fósforo, favorecendo processos de autodepuração.

Palavras-chave: Fracionamento do fósforo; Sedimentos fluviais; Eutrofização; Impacto ambiental; Rio Atibaia.

ABSTRACT

The quality of surface waters is affected by physical, chemical, and biological parameters, which can indicate the degree of pollution, contamination, and health of aquatic ecosystems. Phosphorus is one of the main indicators of water quality, as it is a limiting nutrient for algal blooms, a phenomenon responsible for the reduction of dissolved oxygen. This research aims to understand the distribution and concentration of phosphorus in its different forms in the sediments of the upper reaches of the Atibaia River, which spans municipalities in the states of São Paulo and Minas Gerais and supplies the metropolitan regions of São Paulo and Campinas. The main objective of the study was to identify the relationships between phosphorus fractions and the geochemical parameters of the Atibaia River sediments. Given the complexity of phosphorus retention and release processes in sediments, this research seeks to contribute to the knowledge about the factors that control the distribution and bioavailability of phosphorus in sediments, supporting water quality management and monitoring. The relationships between geochemical, physicochemical, granulometric, and mineralogical parameters of the sediments were evaluated. In the field stage, sediment samples were collected from the bottom of a water intake tank, which operates on the Atibaia River in Campinas. For this, a core sampler device was used. Extraction was conducted using individual and non-sequential fractionation methods, and subsequently, concentration measurements were performed using visible light spectrometry. The sediments show significant variations in their composition along different depths of the studied column, indicating temporal variations in the distribution of phosphorus between the particulate and dissolved phases. Predominantly silicatic, with low loss on ignition and rich in quartz and kaolinite, the sediments vary from silty sands to clayey silts. Extractions revealed an average total phosphorus of 1139 ± 316 mg/kg and a heterogeneous distribution between organic and inorganic fractions. The correlation between mineralogy and grain size indicated greater phosphorus retention by adsorption to secondary minerals in finer fractions, with high eutrophication potential in reservoir scenarios. Bioavailable fractions correspond to an average of 51% of total phosphorus, suggesting that sediments can be a significant source of phosphorus for the Atibaia River even if external sources of this pollutant are controlled. The reduction in anthropogenic activities during the COVID-19 pandemic provided a unique scenario to investigate the processes of phosphorus retention and release in sediments. The observed trend of phosphorus accumulation in sediments and its decrease in dissolved form during this period of reduced anthropogenic pressure suggests that aquatic ecosystems have dynamic response mechanisms to changes in phosphorus inputs, favoring self-purification processes.

Keywords: Phosphorus speciation; River sediments; Eutrophication; Environmental impact; Atibaia River.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 OBJETIVOS 18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
3.1 Química do fósforo 19
3.2 Fontes de fósforo 22
3.2.1 Fósforo geogênico 22
3.2.2 Fósforo biogênico 24
3.2.3 Fósforo antropogênico 25
3.3 Impactos do fósforo na qualidade de águas superficiais 30
3.4 Extração e análise de fósforo 32
3.5 Pandemia da COVID-19 33
4 MATERIAIS E MÉTODOS 35
4.1 Área de estudo 35
4.1.1 Aspectos geológicos regionais 36
4.1.2 Aspectos fisiográficos 38
4.1.3 Aspectos de uso e ocupação da terra 39
4.2 Planejamento e trabalhos de campo 41
4.2.1 Reconhecimento da área de estudo 41
4.2.2 Amostragem 44
4.3 Preparação das amostras 49
4.4 Extração das frações de fósforo 50
4.4.1 Fósforo total 51
4.4.2 Fósforo inorgânico 52
4.4.3 Fósforo orgânico 53
4.4.4 Fósforo solúvel em água 53
4.4.5 Fósforo prontamente dessorvível 53
4.4.6 Fósforo disponível para algas 54
4.4.7 Fósforo redox-sensível 55
4.5 Espectrofotometria do visível 56
4.6 Geoquímica via espectrometria de fluorescência de raios X 59
4.7 Parâmetros físico-químicos e química sedimentar 61
4.8 Ensaio de granulometria 61
4.9 Mineralogia via difração de raios X 62

4.10 Análises estatísticas 64
5 RESULTADOS 66
5.1 Fracionamento do fósforo 66
5.2 Composição química total 72
5.3 Atributos dos sedimentos 74
5.4 Mineralogia 77
6 DISCUSSÃO 80
6.1 Análise dos fatores influenciadores no comportamento do fósforo 80
6.2 Potencial de eutrofização do rio Atibaia 87
7 CONCLUSÃO 90
8 REFERÊNCIAS 91
APÊNDICE 120
ANEXO 131

1 INTRODUÇÃO

Embora a importância da geoquímica de sedimentos para a qualidade da água seja bem estabelecida, ainda há uma lacuna no conhecimento sobre o comportamento do fósforo em sistemas aquáticos lênticos de regiões tropicais com deficiência de saneamento básico e alta carga de material particulado, como o rio Atibaia. Neste contexto, este estudo busca responder às seguintes questões: a composição dos sedimentos do rio Atibaia influencia diretamente as concentrações de fósforo na coluna d'água? E as frações biodisponíveis de fósforo nos sedimentos são significativamente maiores em períodos com maior influência antrópica?

A geoquímica de sedimentos pode influenciar significativamente a qualidade das águas de cursos fluviais por meio de trocas de compostos químicos entre a fração sólida e líquida. Assim, o monitoramento da qualidade da água que considera a partição de poluentes nas fases particulada, coloidal e dissolvida é importante para a implementação de estratégias de gerenciamento adequadas dos recursos hídricos (VIGNATI et al., 2009). A avaliação dos recursos hídricos e métodos de monitoramento destes na Europa aponta a necessidade de determinação dos poluentes em sedimentos para fins de inventário e para conhecimento da partição favorável de alguns poluentes nos sedimentos, que potencialmente podem afetar a qualidade da água (POSTHUMA et al., 2020). Sedimentos em suspensão e de fundo atuam no sequestro, transporte e estoque de poluentes lançados nos cursos d'água (CHIFFRE et al., 2016). Portanto, o estudo da influência da composição geoquímica dos sedimentos na qualidade das águas superficiais é relevante para a administração de ações dos órgãos responsáveis.

Os ciclos dos elementos químicos presentes em rios são influenciados pelo uso e ocupação do solo em meio urbano e rural, uma vez que estes alteram progressivamente os processos químicos, físicos e biológicos dos sistemas naturais (FILHO; DUTRA; CERUTI, 2012). Em áreas com atividades agropastoris, a precipitação sobre vertentes gera deflúvio superficial, que transporta sedimentos, agroquímicos, nutrientes e dejetos animais para a rede de drenagem, reduzindo assim a qualidade das águas dos cursos fluviais (MATTA et al., 2020). Outro fator prejudicial à qualidade das águas em áreas agropastoris é o desmatamento, que expõe os solos às intempéries, intensifica fenômenos naturais como a erosão hídrica que favorecem o carreamento de sedimentos em excesso para os corpos d'água, ocasionando assoreamento de córregos, rios e reservatórios e diminuindo sua qualidade (ZHU et al., 2013).

Os principais constituintes do deflúvio das atividades agropastoris e urbanas são defensivos agrícolas, fertilizantes, esgotos domésticos e industriais, constituídos por

macronutrientes como nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P) e enxofre (S), e micronutrientes como cloro (Cl), ferro (Fe), boro (B), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu) e molibdênio (Mo). Parte significativa desses elementos pode se associar a sedimentos fluviais (FILHO; DUTRA; CERUTI, 2012). Assim, a partição dos compostos químicos entre as partículas sedimentares sólidas e a água pode se tornar uma importante fonte de contaminação das águas superficiais.

É de interesse social que seja feita a investigação geoquímica dos problemas na qualidade das águas fluviais do rio Atibaia, pois este representa 99% do volume de água bruta captado para tratamento e posterior consumo no município de Campinas (SANASA CAMPINAS, 2023). Portanto, a presente pesquisa propõe investigar o rio Atibaia, cuja sub-bacia hidrográfica drena áreas agropastoris e urbanas, a fim de avaliar a qualidade de suas águas e possível interferência nesta decorrente da presença do nutriente fósforo estocado em sedimentos.

Situações de estresse hídrico, como o que ocorreu no sudeste brasileiro nos anos de 2014 e 2015, foram causadas pela combinação entre baixos índices pluviométricos, aumento da demanda por água e gerenciamento ineficaz deste recurso (MARENGO et al., 2015). Esse tipo de cenário pode influenciar na partição de compostos químicos entre sedimentos e águas superficiais sendo esta uma realidade possível, por exemplo, na sub-bacia do rio Atibaia. Esta é uma importante fonte de água para a região leste do estado de São Paulo, tendo dois de seus rios inseridos no Sistema Cantareira, o qual fornece quase metade da demanda hídrica pública de cerca de 22 milhões de pessoas (LENSE et al., 2023). Além disso, o curso principal do rio Atibaia contribui para o abastecimento público de aproximadamente 3 milhões de habitantes no município de Campinas e cidades da região (ZUFFO et al., 2023).

A sub-bacia do rio Atibaia faz parte da bacia hidrográfica do rio Piracicaba e, portanto, é gerida pelo Comitê e pela Agência das Bacias Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ BASIN, 2020). A disponibilidade de água per capita nas bacias Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ), que já estava em declínio contínuo pelo crescimento da demanda populacional, diminuiu ainda mais com a baixa precipitação acumulada, resultando na piora da qualidade dos corpos d'água (PCJ BASIN, 2020).

A classificação do rio Atibaia no critério do Índice de Qualidade de Água (IQA) da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) é feita com base nos dados de nove distintos pontos ao longo de sua sub-bacia. No ano de 2022, sete desses pontos apresentaram IQA na categoria "Boa", e dois na categoria "Regular" (CETESB, 2023). Os valores de IQA ao longo do rio foram classificados como ruins durante a seca de 2014, o que

confirma que períodos de estiagem prolongados podem afetar negativamente a qualidade das águas desse rio (RAMOS et al., 2016).

Nesse contexto, a sub-bacia do rio Atibaia, torna-se um ponto de interesse para o estudo da dinâmica dos compostos químicos, em particular o fósforo. A interação entre os sedimentos do rio e as águas superficiais pode levar a um aumento na concentração de fósforo na água, especialmente em períodos de estresse hídrico (CAVALCANTE; ARAÚJO; BECKER, 2018). Por outro lado, o aumento de precipitações com alta intensidade é cada vez mais frequente e pode causar aumento da degradação dos solos e das planícies aluviais, bem como a contaminação de cursos d'água pelo maior transporte de efluentes, tanto em forma iônica dissolvida, quanto adsorvidos em sedimentos (PANACHUKI et al., 2006; PLÍNIO, 2006). Durante períodos de intensa precipitação, há maiores concentrações de nutrientes em água superficial e ocorre aumento da suspensão de sedimentos de fundo passíveis de possuir contaminantes associados (TAKEDA; FUKUSHIMA; SOMURA, 2009).

Tais situações podem ocorrer nas Bacias PCJ e influenciar a partição de compostos químicos entre sedimentos e águas superficiais. Além disso, o Sistema das Bacias PCJ foi considerado de maior vulnerabilidade da macrometrópole paulista devido aos processos erosivos associados ao uso e ocupação dos solos (CRUZ et al., 2017). Tais processos atuam como fontes de poluição difusa na bacia resultando em aumento da carga sedimentar nos cursos fluviais.

Embora existam estudos anteriores sobre poluentes na sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia (DE CAMPOS; ENZWEILER, 2016; MONTAGNER; JARDIM, 2011), há carência de correlações sobre os teores de poluentes inorgânicos nessas águas e daqueles estocados em sedimentos de fundo e suspensos que potencialmente podem contaminar as águas fluviais. Informações científicas sobre a geoquímica de sedimentos e águas fluviais associadas são imprescindíveis para a gestão e garantia da qualidade dessas águas bem como para apontar problemas existentes e propor ações preventivas e corretivas para se evitar contaminações futuras. Essas informações integram as diretrizes adotadas pela União Europeia na gestão dos recursos hídricos (BRACK et al., 2017).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral da pesquisa é a avaliação da geoquímica de sedimentos fluviais e sua relação com o fracionamento de fósforo em águas de abastecimento público do município de Campinas, SP. Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos são:

- Caracterizar os sedimentos do rio Atibaia, que inclui a realização de análises geoquímicas, físico-químicas, granulométricas, e mineralógicas nos sedimentos coletados;
- Determinar o fracionamento das concentrações de fósforo nos sedimentos;
- Investigar as relações entre a caracterização e o fracionamento do fósforo nos sedimentos;
- Analisar as formas biodisponíveis de fósforo caracterizadas e fracionadas nos sedimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Química do fósforo

O fósforo é um elemento químico com o símbolo P, de número atômico 15 e massa atômica de 30,974 ± 0,001 g mol^{-1} (PROHASKA et al., 2022). Ele pertence ao grupo 15 da tabela periódica dos elementos, o que permite prever que ele possui 5 elétrons em sua camada de valência. Faz parte da família dos não-metais, ou seja, em sua forma alotrópica os seus elétrons de valência não estão livres entre os átomos (YAO et al., 2020). Seu estado alotrópico mais comum é o fósforo branco, cujo ponto de fusão é de 44,15 °C e o de ebulição 280,5 °C, o que significa que a condições normais de temperatura e pressão (CNTP) ele ocorre no estado sólido, e com densidade de 1,823 g cm^{-3} (HAYNES, 2014).

Embora o fósforo ($_{15}$P) tenha 22 isótopos, desde o ^{25}P até o ^{46}P, apenas o ^{31}P é estável e encontrado na natureza (HOLDEN et al., 2018). Já os isótopos radioativos são de origem sintética, e os de meia-vida mais longa são o ^{33}P, com uma meia-vida de 25,35 dias, e o ^{32}P, com uma meia-vida de 14,268 dias (KONDEV et al., 2021). Os outros têm meias-vidas de menos de 2,5 minutos, a maioria com menos de um segundo. Por causa disso, 100% da massa atômica do fósforo é calculada com base no isótopo ^{31}P (CHEN; SINGH, 2022).

O fósforo é um elemento químico bastante versátil e tem várias formas e estados alotrópicos, sendo que comumente forma ligações covalentes com outros elementos químicos (VAN WAZER, 1956). O átomo de $_{15}$P possui distribuição eletrônica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ ou, na forma simplificada, [Ne] $3s^2\ 3p^3$. Por esse motivo, os átomos de fósforo normalmente estabelecem três ligações químicas para alcançar a estabilidade do octeto. Entretanto, em certas circunstâncias, um átomo de fósforo pode realizar mais de três ligações, o que só se torna possível por meio do fenômeno da hibridização (JAISI; BLAKE, 2014).

Considerando a escala de eletronegatividade (χ) de Pauling, o fósforo tem uma eletronegatividade moderada (PAULING, 1932). Essa propriedade está diretamente relacionada com o pensamento nos domínios da química estrutural, química do estado sólido e física, uma vez que é útil na explicação da estabilidade, estrutura e características de moléculas e sólidos (TANTARDINI; OGANOV, 2021). Elementos menos eletronegativos, como hidrogênio, carbono e metais, assim como elementos mais eletronegativos, como oxigênio, podem estabelecer ligações covalentes com o fósforo. Dependendo dos átomos envolvidos e das condições, o fósforo pode compartilhar elétrons de maneira relativamente

igual, com ligações covalentes apolares, ou compartilhar elétrons de maneira desigual, pelas ligações covalentes polares (VAN WAZER et al., 1956).

O fósforo é um elemento químico essencial para a vida como a conhecemos, sendo encontrado nas moléculas orgânicas como o ácido desoxirribonucleico (DNA), o ácido ribonucleico (RNA) e a adenosina trifosfato (ATP) (ELSER, 2012). Sua capacidade de formar ligações covalentes com átomos de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio é crucial para a estrutura e a funcionalidade dessas macromoléculas. Para as ciências biológicas ele é considerado um macronutriente, o que significa que é necessário em grandes quantidades para o crescimento e desenvolvimento dos organismos (BROYER; STOUT, 1959).

O fósforo ocorre na natureza como um dos principais elementos químicos que transitam entre os sistemas da atmosfera, biosfera e litosfera (SANCHEZ, 2019). De acordo com a classificação de Goldschmidt, é um elemento tanto litófilo quanto moderadamente siderófilo (GOLDSCHMIDT, 1937). Sua ocorrência predominante é em rochas ígneas, sob a forma de apatita, e em depósitos sedimentares. Apesar da baixa solubilidade da apatita, a capacidade do fósforo de formar ânions complexos solúveis, decorrente de seu baixo raio iônico e alta carga, permite sua mobilização em diversos ambientes geológicos. Na biosfera é encontrado principalmente em resíduos orgânicos, restos mortais, seres vivos e materiais processados naturalmente como carvão, petróleo, gás natural e querogênio (HOLLABAUGH, 2007).

Além disso, ele é um elemento químico que, quando presente em soluções aquosas, geralmente ocorre dissolvido na forma de oxiânions (JOHNSTON; TOMBÁCZ, 2002). Os oxiânions são ânions (íons com carga negativa) que contêm um ou mais átomos de oxigênio ligados a um átomo central de outro elemento. Caso o fósforo seja o átomo central, ele pode formar diferentes oxiânions de acordo com o estado de oxidação. Os mais comuns na natureza com estado de oxidação +5 são o fosfato (PO_4^{3-}), o difosfato ($P_2O_7^{4-}$) e o trifosfato ($P_3O_{10}^{5-}$); com estado de oxidação +3 é o fosfito (PO_3^{3-}); e com estado de oxidação +1, o hipofosfito ($H_2PO_2^-$) (MORTON; EDWARDS, 2005; VALLS-CANTENYS et al., 2012).

O fosfato é o mais abundante deles e, quando presente em soluções, passa por diferentes estados de protonação, dependendo do pH da solução (DIAZ; REDDY; MOORE, 1994). Isso é resultado da dissociação do ácido fosfórico (H_3PO_4), um ácido que é capaz de doar mais de um próton, por isso pode ser chamado de poliprótico (ASUERO; MICHALOWSKI, 2011). A ionização de um ou mais hidrogênios do ácido fosfórico acontece por meio de reações químicas que estão associadas a níveis específicos de pH e à concentração de H_3PO_4 na solução (MIONI; MIONI, 2015).

As reações de dissociação do ácido fosfórico ocorrem em equilíbrio químico, o que significa que elas acontecem em ambas as direções simultaneamente, dependendo das condições da solução. Em condições ácidas, as reações tendem a se mover para a esquerda, favorecendo a formação de espécies de fósforo mais protonadas. Em condições alcalinas, as reações tendem a se mover para a direita, favorecendo a formação de espécies de fósforo menos protonadas. Como o ácido fosfórico é um ácido fraco (GUNTER, 1998), ele pode existir em equilíbrio com suas formas dissociadas ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}).

Embora todas as quatro espécies de fosfato estejam sempre presentes em solução, suas concentrações variam a depender das condições do meio. No intervalo de pH de 1 a 4,68 ocorre a dissociação do ácido fosfórico (H_3PO_4) para formar o dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$) e um íon hidrogênio (H^+). O equilíbrio químico dessa transformação, à temperatura de 25 °C, ocorre no pH igual a 2,15 (KALKA, 2021). Nessas condições, as concentrações de H_3PO_4 e $H_2PO_4^-$ são as frações de fosfato dominantes dentre as quatro em solução. Essa reação é representada pela equação (1):

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad (1)$$

Quando o pH da solução atinge a faixa entre 4,68 e 9,78, o dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$) tende a perder um próton (H^+) para formar o hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}). A reação química atinge o equilíbrio a 25 °C quando o pH é 7,21 (KALKA, 2021). Portanto, nesse cenário as formas de fosfato com maiores concentrações em solução são $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}, enquanto as outras duas assumem valores insignificantes para cálculos químicos. Essa reação ocorre de acordo com a equação (2):

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad (2)$$

A transformação do hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) em fosfato (PO_4^{3-}) pela perda de outro próton (H^+) predomina em condições com valores de pH entre 9,78 e 14. De maneira análoga às reações anteriores, esta atinge o estado de equilíbrio a 25 °C no pH igual a 12,35 (KALKA, 2021). Do ponto de vista analítico, apenas o fosfato e o hidrogenofosfato existem em concentrações significativas para os cálculos de concentração química. A terceira dissociação do ácido fosfórico, e consequente formação do íon fosfato, é mostrada na equação (3):

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad (3)$$

O fosfato é essencial para a bioquímica por ser um grupo iônico abundante e com características químicas específicas ideais para a manutenção da vida. Nos ácidos nucleicos, ele atua como um conector ionizado que pode formar um diéster mantendo uma carga negativa (HUD et al., 2013). Essa carga negativa confere estabilidade cinética aos diésteres de fosfato, sendo essenciais para que moléculas como ácidos nucleicos (DNA e RNA) não se decomponham na água (WESTHEIMER, 1987). Além disso, a formação de fosfatos orgânicos, os organofosfatos, é uma reação endergônica, o que significa que absorve energia ao ser realizada (KEE et al., 2013). Por conta disso, são excelentes como moedas de energia metabólica, armazenando energia química usada pelos organismos vivos.

Outra propriedade fundamental para entender a predominância dos fosfatos nos ciclos bioquímicos é o fato de que nas condições de oxidação e redução da superfície da Terra, as formas de fósforo mais estáveis são aquelas em que o estado de oxidação é +5 (PASEK, 2008). Algumas fases de fósforo reduzido (menor que +5) podem ocorrer em equilíbrio termodinâmico nas soluções aquosas em condições terrestres, mas não possuem as outras propriedades que tornaram o fosfato a fase ideal para a vida no planeta (PASEK; SAMPSON; ATLAS, 2014).

3.2 Fontes de fósforo

3.2.1 Fósforo geogênico

Em estudos de geoquímica do século XX, diferentes autores buscaram estimar a composição elemental média da crosta terrestre (FLEISCHER; [U.S. GEOLOGICAL SURVEY], 1953). A criação de tabelas que descrevem quanto de cada elemento químico há na camada mais externa da Terra possibilitou a criação de uma classificação simples e eficaz para estudos geoquímicos de acordo com sua ocorrência, em maiores ($\geq 1\%$), menores ($< 1\%$, $\geq 0{,}1\%$) e traços ($< 0{,}1\%$) (KLEIN; DUTROW, 2012).

Existem diferenças nos valores apresentados para a concentração do fósforo na crosta de acordo com a literatura, mas pode-se citar as medidas em massa/massa em torno de 0,0757% (HANS WEDEPOHL, 1995), 0,0930% (YAROSHEVSKY, 2006), 0,1% (FLEISCHER, 1954), 0,1050% (TAYLOR, 1964), e 0,1200% (TAN; CHI-LUNG, 1970). A análise de frações de elementos maiores e menores em amostras de rocha é geralmente relatada em termos de óxidos em resultados analíticos.

No caso do fósforo, ele é reportado na forma do óxido P_2O_5, e assim seu valor médio é traduzido para 0,189% (YAROSHEVSKY, 2006). Portanto, de acordo com os dados da literatura o fósforo é classificado como um elemento menor.

As rochas são a principal fonte de fósforo disponível no sistema litosfera, e as maiores concentrações desse elemento ocorrem nas rochas ígneas originadas de magmas básicos ou intermediários (SAVENKO; SAVENKO, 2022). Nessas litologias, o fósforo está presente de três formas: substituindo cátions, ocupando vacâncias estruturais ou na forma do radical fosfato (PO_4). As duas primeiras formas são pouco expressivas, enquanto a terceira forma é a mais abundante e define o grupo mineralógico dos fosfatos (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2013).

Os fosfatos mais abundantes nas rochas ígneas e metamórficas são fosfatos do grupo da apatita, representados pela fórmula química $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$, e a monazita cuja fórmula é $(Ce,La,Th)PO_4$ (SPEAR; PYLE, 2002). Na maior parte das litologias, estes ocorrem não como minerais formadores de rocha, mas apenas como mineras acessórios (VALSAMI-JONES, 2021). Em rochas sedimentares é possível encontrar fosfatos de duas formas muito distintas, sendo que a mais frequente em abundância na crosta é de detritos dos cristais ígneos ou metamórficos (O'SULLIVAN et al., 2018). A forma menos frequente é a de depósitos sedimentares de fosfato, que são chamados de fosforitos, nos quais os minerais fosfáticos podem ser gerados por processos diagenéticos ou microbiais em rochas sedimentares hospedeiras (PAPINEAU, 2010).

Estes caracterizam depósitos mineralizados, pois podem atingir concentrações de P_2O_5 acima de 35%, e são de elevado interesse econômico por conta da aplicação desta matéria prima como fertilizante na agricultura (QI et al., 2023; TEMIROV et al., 2021). Fosforitos também podem ser uma fonte de depósitos de elementos de terras raras, pois estes possuem a capacidade de substituir o Ca na estrutura cristalina dos minerais de fosfatos (BAIOUMY; FAROUK, 2022).

As diferentes litologias citadas são expostas aos processos de intemperismo, que causam a decomposição e desgaste das rochas, causando a liberação de sedimentos ou a formação de solo em diferentes tamanhos de partículas (HALL; THORN; SUMNER, 2012). Essas partículas contém o fósforo dentro da estrutura dos minerais e, com a ação prolongada dos fenômenos de alteração química, o fósforo pode ser dissolvido na solução do solo ou nas águas superficiais (FLICOTEAUX; LUCAS, 1984).

3.2.2 Fósforo biogênico

Fósforo biogênico pode ser entendido como a fração de fósforo presente nas amostras ambientais cuja origem está associada à atividade de organismos vivos. As formas mais comuns de fósforo biogênico em amostras de sedimentos de lagos e rios são os ortofosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, monoésteres e diésteres de ortofosfato, e fosfolipídios (CADE-MENUN, 2005). Ortofosfato é um dos nomes dados ao íon fosfato (PO_4^{3-}), que é uma das formas inorgânicas de fósforo que pode ser encontrado na natureza como um metabólito de fungos e bactérias (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2024a).

Os fosfatos são as principais formas inorgânicas solúveis de fósforo encontradas em solos e águas (SPIVAKOV; MARYUTINA; MUNTAU, 1999). Esse grupo químico desempenha um papel fundamental na disponibilidade de fósforo para as plantas e, portanto, tem grande importância na agricultura e na biogeoquímica dos ecossistemas aquáticos. O hidrogenofosfato (H_2PO^{4-}) e o dihidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) são considerados fontes diretas de fósforo para as plantas, pois podem ser transportados através das membranas celulares (NADEEM et al., 2022). A absorção desses íons pelas plantas ocorre por meio de sistemas de transporte de fosfato em suas raízes (RECH et al., 2019). Eles desempenham um papel crucial no desenvolvimento de raízes, flores, frutos e sementes, bem como na fotossíntese e na transferência de energia nas plantas (SHEN et al., 2011).

Pirofosfato, ou difosfato ($O_7P_2^{4-}$), é um oxiânion formado pela hidrólise da adenosina trifosfato (ATP), que faz parte do processo essencial de trocas de energia química celular, e rapidamente se hidrolisa em fosfato quando em solução (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2024b). Polifosfatos são sais ou ésteres de oxiânions fosfato ligados pelo compartilhamento de elétrons entre os átomos de oxigênio, formando estruturas lineares ou cíclicas (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2024c). Os mais representativos são a adenosina trifosfato (ATP) e adenosina difosfato (ADP): as reservas universais de energia celular (JESSEN et al., 2021).

Monoésteres de ortofosfato, ou fosfomonoésteres, são moléculas orgânicas constituídas por um éster do ácido fosfórico, ou seja, possuem um grupo funcional (R) conectado ao fosfato, na forma R-O-PO_3 (CONDRON; TURNER; CADE-MENUN, 2005). Os fosfomonoésteres são encontrados como partes das estruturas dos fosfolipídios, que são moléculas essenciais para as membranas celulares dos seres eucariontes (BEARDSLEY, 1994). De forma análoga, diésteres de ortofosfato, também chamados de fosfodiésteres, são

moléculas orgânicas formadas por dois grupos funcionais (R_1 e R_2) ligados na forma de dois ésteres ao fosfato, descrito por uma estrutura do tipo R_1-O-PO_2-O-R_2 (CONDRON; TURNER; CADE-MENUN, 2005). Os fosfodiésteres estão presentes no ácido desoxirribonucleico (DNA), e ácido ribonucleico (RNA), em uma sequência alternada com o açúcar desoxirribose, formando os lados que sustentam os nucleotídeos, portanto ocorrendo em grande abundância e com elevada importância na natureza (RODWELL, 2018).

Os fosfolipídios são lipídios complexos, cuja definição envolve a presença de um grupo fosfato, dois álcoois, e um ou dois ácidos graxos (BRITANNICA, 2024). Eles estão presentes como os formadores da membrana celular nos organismos vivos, sendo cruciais para a integridade e funcionalidade das células (BOTHAM; MAYES, 2018). As moléculas de fosfolipídio são divididas em uma região hidrofílica, na qual há o fosfato e os álcoois, e uma região hidrofóbica, onde estão os ácidos graxos (ANAMOURLIS, 2020).

Os grupos químicos citados e outros compostos orgânicos que contêm fósforo em menor quantidade são encontrados na matéria orgânica em decomposição, como resíduos vegetais, excrementos e biomassa microbiana (IKHAJIAGBE et al., 2020). O fósforo nessas formas precisa ser mineralizado para se tornar disponível para as plantas (SCHEERER et al., 2019). A mudança de características físico-químicas e dos processos biológicos no meio ambiente causam flutuações nas taxas de mineralização do fósforo orgânico e de absorção por plantas do fósforo inorgânico nos sedimentos, e pode atingir um equilíbrio ao longo do tempo (BAI et al., 2020). Portanto, o fósforo biogênico em corpos hídricos vem de partículas suspensas resultantes da degradação da matéria orgânica, e pode estar presente na forma de compostos orgânicos ou inorgânicos (SHINOHARA et al., 2012).

3.2.3 Fósforo antropogênico

A influência antrópica pode alterar significativamente a disponibilidade de fósforo em bacias hidrográficas. A aceleração rápida das cargas de fósforo antrópico para as bacias hidrográficas tem alimentado a eutrofização massiva de água doce e costeira e mudado o ciclo global de fósforo (VILMIN et al., 2022). As principais fontes de fósforo antropogênico em bacias hidrográficas são os fertilizantes agrícolas, rações e alimentos, e detergentes (RUSSELL et al., 2008). Além dessas, em algumas áreas pode ser necessário considerar a deposição atmosférica como uma fonte antropogênica de fósforo (HAN; BOSCH; ALLAN, 2011).

Os solos do mundo atualmente estão sendo esgotados em fósforo, apesar da alta entrada de fertilizantes químicos (MACDONALD et al., 2011). A América do Sul apresenta altas taxas de esgotamento de fósforo devido à gestão ineficiente de P orgânico (BORBOR-CORDOVA et al., 2006). No futuro, com uma suposta escassez absoluta de fertilizante mineral de fósforo (VAN VUUREN; BOUWMAN; BEUSEN, 2010), os solos agrícolas em todo o mundo serão esgotados, com perdas médias de P devido à erosão pela água contribuindo com mais de 50% das perdas totais de fósforo (ALEWELL et al., 2020). Nesse sentido, uma melhor gestão da cadeia global de fertilizantes poderia gerar benefícios, reduzindo o desperdício e a perda de fósforo nos solos agrícolas (BINDRABAN; DIMKPA; PANDEY, 2020; YANG et al., 2019).

O fósforo que se acumulou ao longo do tempo em reservatórios das bacias hidrográficas, como solos, vegetação e sedimentos fluviais, devido a práticas históricas, especialmente em solos agrícolas, representa uma fonte significativa de nutriente para os rios (CHEN et al., 2015). Quando comparada com outros tipos de uso do solo, a terra agrícola desempenha o maior papel na liberação de fósforo para os corpos hídricos, e esse fenômeno é multiplicado na estação chuvosa (CHEN et al., 2022). A perda de fósforo de uma área agrícola não ocorre como um único processo, mas sim como o resultado da interação entre várias fontes e transportes, e para modelar essa perda um dos maiores desafios é a necessidade do gerenciamento de dados sobre manejo da terra ao longo do tempo (REID; SCHNEIDER; MCCONKEY, 2018).

Dentro do perfil de solo os fenômenos de sorção e dessorção de P dissolvido e a filtragem de P particulado são controles fundamentais da disponibilidade desse nutriente (RADCLIFFE et al., 2015). As formas dissolvidas e particuladas de fósforo (P) são consideravelmente retardadas pelo contato com a matriz do solo, tal que os movimentos verticais pelo perfil do solo ocorrem por meio de vias de fluxo preferenciais, em vez de através da matriz (RADCLIFFE et al., 2015). Modelos que analisam sistemas artificialmente drenados precisam considerar no transporte a partição de água e P em três formas: escoamento superficial, fluxo de macroporos e fluxo da matriz (REID; SCHNEIDER; MCCONKEY, 2018).

Pode-se utilizar estudos que buscam tornar disponível para a nutrição das plantas o fósforo armazenado no solo como uma base para entender o comportamento desse elemento nas partículas sedimentares. As formas adsorvidas e precipitadas de ortofosfato são as com maior potencial de liberação na solução do solo, bem como a mineralização de formas orgânicas de monoésteres de fosfato, cujo potencial é ligeiramente maior para pastagens do

que para solos aráveis (MENEZES-BLACKBURN et al., 2018). Em solos propensos à perda de fósforo, as frações orgânica ou ligada aos óxidos e hidróxidos de alumínio são estáveis e não contribuem substancialmente para o risco de lixiviação de P, enquanto um alto teor de compostos de P ligado ao ferro pode indicar um P mais lábil e uma maior liberação de P dissolvido (DJODJIC et al., 2023).

Uma prática comum nas terras agrícolas é o uso de pesticidas, incluindo inseticidas, herbicidas, fungicidas e bactericidas, com a finalidade de exterminar pragas responsáveis pela redução da produtividade. Cerca de 40% de todos os pesticidas produzidos globalmente são compostos por moléculas de organofosfatos e, portanto, são relevantes fontes de fosfato para os solos e as águas superficiais (KAUSHAL; KHATRI; ARYA, 2021).

No Brasil existe uma dialética de dupla determinação entre o uso massivo de agrotóxicos, que sustenta uma agricultura intensiva baseada em monoculturas, e, ao mesmo tempo, a indústria química, que demanda um certo tipo de agricultura para o consumo desses produtos (BOMBARDI, 2019). Essas relações estão intimamente ligadas à histórica relação de dominação cultural e econômica entre países europeus e países da América Latina. Isso é evidenciado pelo fato de que alguns agrotóxicos, cujo uso é proibido em solo europeu, são produzidos por países europeus e vendidos para o Brasil, por exemplo (PANIS; PESSÔA CANDIOTTO; GABOARDI, 2022). Os governos brasileiros têm sido excessivamente permissivos e, em alguns casos, coniventes com os interesses das empresas do agronegócio, tornando o processo de avaliação e liberação de produtos pesticidas cada vez menos rigorosos (GABOARDI; CANDIOTTO; PANIS, 2023).

Após a aplicação de pesticidas nas terras agrícolas, menos de 10% atinge o alvo e realiza o controle, e os mais de 90% restantes permanecem no ambiente ou escoam para os corpos hídricos, representando um risco para a segurança ambiental e alimentar (SUN et al., 2018). Um exemplo de estudo que busca reduzir os impactos negativos da aplicação de herbicidas é o uso da nanotecnologia para aprimorar a eficácia da entrega e utilização de agroquímicos (KAH; HOFMANN, 2014). Porém, o custo-benefício da aplicação de métodos mais ambientalmente sustentáveis ainda é um entrave que atrasa a aplicação de novas alternativas (ADISA et al., 2019).

Outra fonte de fósforo de origem antropogênica são os resíduos de alimentos processados, pois fosfatos podem ser usados como aditivos alimentares (YOUNES et al., 2019). Queijos, produtos à base de pasta de peixe, presunto e salsicha, são exemplos de alimentos nos quais os fosfatos são utilizados principalmente para prevenir a descoloração e estabilizar a vitamina C (SEKIGUCHI et al., 2000). Além disso, as farinhas de cereais, os

óleos vegetais e as sementes de leguminosas contêm pequenas quantidades de ácido fítico ($C_6H_{18}O_{24}P_6$), e os resíduos gerados pela produção em larga escala desses alimentos também podem fornecer fósforo ao ambiente (TALAMOND et al., 2000).

A indústria pecuária em larga escala gera grandes quantidades de resíduos animais, que é uma fonte de liberação de nutrientes que resulta em altas concentrações de fósforo no solo e nos corpos d'água (MARTÍN-HERNÁNDEZ et al., 2022). Nas últimas décadas tem-se estudado o uso de suplementos enzimáticos, como a fitase, na alimentação animal para reduzir significativamente a excreção de fósforo pelos animais (MALLIN, 2000). Apesar da pressão global por medidas de sustentabilidade, o baixo rendimento e o alto custo de produção de enzimas são alguns dos fatores limitantes para a utilização de enzimas na dieta de bovinos e aves (VATS; BANERJEE, 2004).

Historicamente os detergentes e sabões foram considerados fontes consideráveis de fósforo nos esgotos urbanos, contribuindo para o fenômeno de eutrofização dos corpos d'água sob influência antrópica, por exemplo na forma de tripolifosfato de sódio (YU; ZHAO; BAYLY, 2008). No entanto, os detergentes atualmente comercializados no Brasil representam em média apenas 0,17% do fósforo total presente no esgoto (GOMES DE QUEVEDO; DA SILVA PAGANINI, 2016). Isso se deve ao fato da remoção do fósforo da composição dos detergentes, ação que pode ter impacto na distribuição entre fósforo orgânico e inorgânico no esgoto e resultar na redução das cargas totais de fósforo lançadas na água por essa fonte (QUEVEDO; PIVELI; PAGANINI, 2018).

Quando há elevada concentração de fósforo dissolvido nas emissões de esgoto, os organismos acumuladores de fosfato podem entrar em ação, realizando a absorção do fósforo dissolvido na coluna de água e na água intersticial (LIU et al., 2022). No entanto, a reação biológica dominante que afeta as estruturas de poluentes no esgoto em ambientes urbanos é de liberação na coluna d'água do fósforo aprisionado nas partículas sólidas (SHI et al., 2018). Esse fósforo pode ser originado de diferentes frações a depender do pH do meio: em condições ácidas a fração predominantemente removida é o fósforo inorgânico, ligado aos óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio; em condições alcalinas ainda há remoção de fósforo inorgânico, mas o fósforo orgânico passa a ser a fração predominante (XU et al., 2015).

A percepção da escassez de fósforo primário no futuro levou a União Europeia a classificar o fósforo como uma matéria-prima essencial, sinalizando para os países europeus que novas estratégias devem ser tomadas para aumentar a segurança econômica com relação a esse insumo (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; EUROPEAN COMMISSION,

2020). Nesse sentido, países como a Alemanha e a Suíça determinaram que deve ser feita a reciclagem do fósforo por meio de sua recuperação do lodo de esgoto (NÄTTORP et al., 2019). Diferentes projetos de remoção do lodo e posterior recuperação do fósforo tem sido propostos e testados, mas ainda há dificuldades na viabilidade em larga escala e no controle dos riscos de contaminação por poluentes (SCHNELL; HORST; QUICKER, 2020; STEPHAN et al., 2023).

As relações entre o uso do solo e as concentrações de fósforo total em corpos hídricos dependem da região analisada, por conta de interações em diferentes escalas geográficas (EMI FERGUS et al., 2011). Em escala regional, por exemplo, quanto maior a porcentagem de pastagem em uma bacia maior o valor de clorofila *a* (Chl *a*) nos corpos hídricos, indicando uma resposta mais rápida às mudanças na concentração de fósforo total (WAGNER et al., 2011). Em escala local, o estado de turbidez de lagos pode controlar as concentrações de fósforo, de modo que quando um lago passa de claro para turvo, o fósforo total pode duplicar em valor (GINGER et al., 2017).

O escoamento agrícola representa um risco significativo de perda de macrófitas submersas e estabelecimento de condições turvas com predominância de fitoplâncton em ecossistemas aquáticos (POLST et al., 2023). Em terras agrícolas a elevação da temperatura média anual afeta negativamente a disponibilidade de fósforo lábil no solo principalmente diminuindo o fósforo orgânico e o fósforo mineral primário e aumentando o conteúdo de areia do solo (HOU et al., 2018). As perdas desse nutriente ocorrem na forma de fósforo dissolvido na solução do solo ou na forma de fósforo particulado. A distribuição entre essas duas classes depende de diferentes fatores, principalmente de acordo com o clima, solo e manejo da terra (LIU et al., 2021).

Os padrões gerais de conteúdo de fósforo (P) em solos estão relacionados à zona climática, tal que as zonas tropical e subtropical apresentam teores relativamente mais baixos de P em comparação com as outras zonas (ZHANG et al., 2005). Em análises regionais, as concentrações de fósforo total em solos agricultáveis diminuem com o aumento da temperatura média anual (TMA), mas não apresentam correlação significativa à precipitação média anual (PMA) (SIEBERS et al., 2017). Uma possível explicação é que o aumento da PMA causa uma maior concentração do fósforo na forma orgânica, e está associado a um menor tamanho das partículas do solo (HOU et al., 2018).

A adsorção de fósforo pelos sedimentos é afetada tanto por fatores internos, como o tamanho das partículas e a composição mineral, quanto por fatores ambientais externos. Sob a perspectiva dos fatores internos, partículas mais finas geralmente têm uma maior área

superficial relativa e mais sítios ativos de superfície potenciais, levando a uma maior capacidade de adsorção (WANG et al., 2006). As capacidades de adsorção de fósforo dos minerais de argila, como a caulinita e a montmorillonita, são maiores do que as de outros minerais, como o quartzo e os feldspatos, o que pode contribuir para a adsorção de fósforo mesmo que estejam em pequenas quantidades no sedimento (LI et al., 2021). Porém, os principais minerais responsáveis pela adsorção de fósforo em solos são os óxidos de ferro (WILSON et al., 2022).

3.3 Impactos do fósforo na qualidade de águas superficiais

O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento de plantas e organismos aquáticos, mas em grandes quantidades pode ter impactos negativos nas águas superficiais (SCHINDLER et al., 2008). O fósforo em excesso em corpos d'água pode levar à ocorrência do fenômeno chamado eutrofização (LATHROP, 2007). Isso ocorre quando o fósforo estimula o crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas. O crescimento maciço de algas pode reduzir a qualidade da água, causar a formação de tapetes de algas na superfície e levar à diminuição dos níveis de oxigênio na água, causando a morte de peixes e outros organismos aquáticos.

Algumas espécies de cianobactérias, também chamadas de algas azuis-verdes, podem florescer em resposta ao excesso de fósforo (SCHINDLER, 1977). A morte e a decomposição das algas reduzem o oxigênio, matam peixes e animais que vivem no fundo, criando assim as chamadas “zonas mortas” na massa de água (CARPENTER, 2008). A poluição por fósforo pode ter impactos econômicos significativos, afetando a pesca, o turismo e o abastecimento de água potável, uma vez que sistemas de tratamento de água podem ser onerosos para remover o fósforo em excesso (MEA - MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT, 2005).

As atividades antrópicas podem modificar as características e mobilidade da matéria particulada em suspensão, alterando a qualidade da água e as condições hidrodinâmicas, com consequências para sua capacidade de retenção de P (JIN et al., 2018). E com o avanço das mudanças climáticas, são esperadas maiores perdas de fósforo do solo, principalmente devido ao aumento das precipitações extremas e à intrusão de água salgada em áreas costeiras (LUCAS et al., 2023).

O atual limite de concentração de fósforo na água disponibilizada para consumo humano não foi definido no âmbito dos riscos à saúde humana, mas dos impactos ambientais aos rios e lagos. Isso fica evidenciado pela ausência do fósforo na lista de riscos químicos na

água potável da Organização Mundial da Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2022). No Brasil, o Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA) definiu os limites máximos das concentrações de fósforo total nos corpos hídricos, pela Resolução n° 357/2005 (CONAMA, 2005). Nela, fica definido que os teores de fósforo total máximo dependem do tipo de água (doce, salobra ou salina), da classe de segmento do corpo hídrico (especial, 1, 2, 3 e 4), e do tipo de ambiente (lêntico, intermediário ou lótico). De modo geral, os limites de fósforo total variam de 0,020 mg/L para águas doces de classe 1 em ambiente lêntico, até 0,186 mg/L para águas salobras.

A alteração mais recente desta resolução foi feita pela Resolução n° 430/2011, e a principal mudança reside no Capítulo IV, que dispõe das condições e padrões de lançamento de efluentes. Este capítulo sofreu alterações nos valores de referência para os diversos parâmetros e, o fósforo total, que originalmente não era citado como um parâmetro para os efluentes, passou a ser incluído, de forma que o seu valor limite deve ser determinado pelo órgão ambiental competente de acordo com a região (CONAMA, 2011).

Em quantidades moderadas, o consumo de fósforo faz parte de uma dieta saudável e auxilia na manutenção das funções adequadas dos tecidos humanos. Mas, os comportamentos alimentares ocidentais, com muitos alimentos e bebidas processados, têm causado um aumento exagerado no consumo desse nutriente (URIBARRI; CALVO, 2003). Estudos a partir da década de 2010 mostram que dietas elevadas em fósforo podem causar malefícios à saúde humana, como risco aumentado de fraturas, proliferação de câncer, disfunção cardíaca e muscular esquelética, além de calcificação vascular (SERNA; BERGWITZ, 2020). No entanto, esses estudos focam no fosfato inorgânico consumido via alimentos e bebidas preparados e processados, e não citam o fósforo presente na água para consumo (KEMI et al., 2008; TAKEDA et al., 2012, 2014).

Uma forma de reduzir a disponibilidade de fósforo para o ambiente é através de sua precipitação química, que é capaz de interromper as contínuas florações de algas a partir do fósforo liberado pelos sedimentos internos do corpo hídrico (SARVALA; HELMINEN; HEIKKILÄ, 2020). A oxigenação dos corpos hídricos só resulta em um aumento no aprisionamento de fósforo se, devido à diminuição da produção de sulfeto, mais fosfato ferroso (por exemplo, vivianita) for depositado no sedimento anóxico (GÄCHTER; MÜLLER, 2003). Após a precipitação, o material sólido deve ser removido e armazenado, de forma que seja possível recuperar o conteúdo de fósforo para futura aplicação como fertilizante (SASABUCHI et al., 2023).

Portanto, controlar o excesso de fósforo em águas superficiais é fundamental para proteger a qualidade da água, os ecossistemas aquáticos e a saúde humana (BENNETT; CARPENTER; CARACO, 2001). Isso envolve a implementação de práticas de gestão sustentável da terra e do uso de fertilizantes, a promoção de tratamento de águas residuais eficaz e a conscientização sobre a importância da redução da poluição por fósforo em todas as suas formas (CAÑAS et al., 2023; JILBERT et al., 2020).

3.4 Extração e análise de fósforo

A extração das frações de fósforo é uma prática comum e estabelecida em estudos geoquímicos (DEFFOREY; PAYTAN, 2018). A extração de cada fração requer técnicas e métodos específicos, e a escolha do método depende da forma de fósforo que se deseja medir e analisar. Até o momento não foi definido um padrão de referência para todos os laboratórios sobre esse tipo de análise, existindo apenas orientações gerais para os métodos mais comuns (PIERZYNSKI; SHARPLEY; KOVAR, 2009).

Os métodos de extração sequencial são frequentemente usados para isolar diferentes formas de fósforo nos sedimentos (HEDLEY; STEWART; CHAUHAN, 1982; RUTTENBERG, 1992). Esses métodos envolvem a extração do fósforo usando uma série de reagentes químicos em uma sequência específica, cada um destinado a extrair uma fração específica de fósforo, de modo a esgotar as frações existentes na amostra ambiental e a soma das frações ser 100% (PIERZYNSKI; SHARPLEY; KOVAR, 2009).

A análise das concentrações de fósforo foi realizada pelo método da espectrofotometria do visível, também conhecido como colorimetria (POTTS, 1987). Este método se baseia na interação entre o íon ortofosfato e o molibdato, formando um complexo que absorve luz em comprimentos de onda específicos, resultando em uma coloração azul. A escolha do método espectrofotométrico modificado a partir do método original de Murphy e Riley (1962) se deu em virtude de sua ampla utilização em laboratórios analíticos para análise de fosfato em amostras ambientais. Este método, que utiliza ácido ascórbico como agente redutor e foi adaptado para analisadores colorimétricos e de fluxo contínuo, se destaca como uma das abordagens mais aceitas internacionalmente (APHA; AWWA; WEF, 2017).

O princípio básico da espectrofotometria do visível é que soluções com diferentes concentrações de solutos absorvem quantidades diferentes de luz em uma determinada frequência. Transmitância é a quantidade de luz que passa através da solução em relação à

quantidade de luz que entra nela. Absorbância, por sua vez, é uma medida inversa da transmitância e é calculada como o logaritmo negativo da transmitância.

A Lei de Beer-Lambert (4) estabelece uma relação linear entre a absorbância, a concentração do soluto e a distância que a luz percorre na solução. Isso significa que, ao plotar a absorbância em relação à concentração, obtém-se uma linha reta com uma inclinação determinada por uma constante específica para a solução e a espessura da solução. Essa lei é fundamental para determinar a concentração desconhecida de uma solução com base em sua absorbância.

Na equação (4): A é a absorbância da solução, ε (epsilon) é o coeficiente de absortividade molar, uma constante característica da substância e do comprimento de onda da luz utilizada na medição; b é o comprimento do percurso da luz através da solução; e c é a concentração molar do soluto na solução.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \tag{4}$$

3.5 Pandemia da COVID-19

A pandemia de COVID-19, ao alterar significativamente os padrões de consumo e produção, desencadeou mudanças nos fluxos de fósforo para os ambientes aquáticos, oferecendo uma oportunidade única para avaliar os impactos das atividades humanas na qualidade da água. Ela ocorreu entre 2020 e 2022, no Brasil e em diversos países, caracterizando uma emergência de saúde global causada pelo coronavírus SARS-CoV-2. Ela teve início em dezembro de 2019 na cidade de Wuhan, China, e rapidamente se espalhou para outros países (CIOTTI et al., 2020). Os principais sintomas da doença incluem febre, tosse, dificuldade respiratória, dor muscular e fadiga (LAI et al., 2020). A pandemia resultou em milhões de casos confirmados e óbitos em todo o mundo, afetando a saúde pública, economia e sociedade de maneira significativa. Medidas como distanciamento social, uso de máscaras e vacinação foram adotadas para conter a propagação do vírus. Os impactos negativos do coronavírus SARS-CoV-2 incluíram uma elevada taxa de letalidade e sequelas para os sobreviventes (O'MAHONEY et al., 2023). No Brasil foram registrados mais de 38 milhões de casos confirmados, e 712.205 óbitos, segundo o MINISTÉRIO DA SAÚDE, (2024).

A pandemia da COVID-19 também trouxe desafios para a sustentabilidade e o meio ambiente, por conta do excesso de descarte de produtos plásticos relacionados às medidas de contenção do vírus (WANG; ZHANG; LI, 2023). Por outro lado, em algumas regiões foram

registrados resultados positivos para o meio ambiente devido às políticas de isolamento (WEI et al., 2023). Houve redução da poluição do ar e da água em alguns parâmetros como as emissões de monóxido de carbono (CO) e de dióxido de nitrogênio (NO_2) na atmosfera e de resíduos industriais nos esgotos (MOUSAZADEH et al., 2021; YANG et al., 2022). Apesar disso, a maior parte dos estudos que apontam essas melhorias focaram nos ambientes urbanos e observaram apenas as melhorias de curto prazo relacionadas ao período de *lockdown* iniciado em março de 2020 (SILVA; BRANCO; SOUSA, 2022).

Do ponto de vista nacional, houve apenas orientações e recomendações por parte do Ministério da Saúde e do Conselho Nacional de Saúde sobre as medidas a serem tomadas para enfrentar a COVID-19, sem a imposição de regras rígidas. No estado de São Paulo, foram adotadas medidas mais restritivas para gerenciar a pandemia, mas a decisão de aplicar o *lockdown* ficou a cargo dos municípios. Alguns estudos observaram consequências positivas em alguns índices de poluição atmosférica no estado de São Paulo (ALVIM et al., 2023; NAKADA; URBAN, 2020). No entanto, poucas pesquisas avaliaram as relações entre o lockdown e os índices de qualidade da água no estado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A área de estudo está inserida na sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia, a qual possui uma extensão de 2.816,11 km² entre os estados de São Paulo e Minas Gerais, como mostrado na Figura 1. Esse rio é formado pela confluência do Rio da Cachoeira com o Rio Atibainha, e as áreas de contribuição destes também pertencem à sub-bacia hidrográfica estudada (CARLSEN, 2022). Esta junção está localizada no limite entre os municípios de Atibaia, Bom Jesus dos Perdões, e Piracaia. A foz do Rio Atibaia ocorre no encontro com o Rio Jaguari, formando o Rio Piracicaba (SILVA; JARDIM, 2006).

Figura 1 – Sub-bacia do rio Atibaia e os munícipios pelos quais se estende.

Fonte: Confeccionado com metadados da Base Cartográfica Contínua do Brasil na escala 1:250.000 (IBGE, 2023a), da Rede de Drenagem do Estado de São Paulo na escala 1:50.000 (SÃO PAULO, 2013), e da base de vetores físicos na escala 1:10.000.000 da Natural Earth (NATURAL EARTH, 2024).

O Rio Atibaia fica localizado na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 5 (UGRHI 5), que é delimitada pelas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí nos estados de São Paulo e Minas Gerais. As UGRHI são unidades territoriais de gestão de recursos hídricos utilizadas no Brasil. Elas foram criadas para promover a gestão integrada e sustentável dos recursos hídricos em diferentes regiões do país (SÃO PAULO, 2016).

4.1.1 Aspectos geológicos regionais

A área de estudo está inserida no contexto de três diferentes compartimentos morfotectônicos do Brasil. A sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia tem parte de suas cabeceiras na Província Mantiqueira, localmente representada pela Faixa Ribeira (ALMEIDA; HASUI, 1984). Em seguida, a drenagem principal do rio Atibaia é formada sobre a Província Tocantins (DE ALKMIM, 2015). Por fim, o rio Atibaia percorre afloramentos pertencentes à Bacia do Paraná (HASUI, 2012).

Na porção sudeste da área de estudo ocorrem afloramentos de quatro distintas unidades litoestratigráficas da Província Mantiqueira (Figura 2). Elas são o Grupo Serra do Itaberaba, a Formação Estrada dos Romeiros, o Granito Três Córregos e o Granito Paranapiacaba. Nessa região são encontradas rochas metassedimentares diversas, como micaxistos, quartzitos e metapelitos, rochas metabásicas, e hornblenda-biotita granitóides porfiróides e granitos cálcio-alcalinos.

Na porção central da sub-bacia hidrográfica o arcabouço geológico corresponde ao setor sul da Faixa Brasília, que por sua vez faz parte do extremo sul da Província Tocantins (ALMEIDA et al., 1977; TROUW et al., 2013). Na área de estudo há dez diferentes unidades geológicas mapeadas, como mostrado na Figura 2. Dentre elas, há rochas metamórficas de alto grau, como granulitos e migmatitos, e rochas metassedimentares (CAMPOS NETO et al., 2011; ROCHA et al., 2017). E, também, há rochas ígneas como hornblenda-biotita granitos e biotita-quartzo monzonitos, com ocorrência de leucossomas charnockíticos (GENGO, 2014; ROCHA et al., 2018; YOSHINAGA; PIRES NETO, 1993).

A jusante, estão presentes a Formação Itararé e a Formação Serra Geral, que são representantes da Bacia do Paraná na sub-bacia hidrográfica. A Formação Itararé apresenta uma grande variação litológica: é composta por paraconglomerados, ortoconglomerados, diamictitos, sedimentos arenosos de granulometria variada, além de sedimentos pelíticos (siltitos, folhelhos e ritmitos), que podem conter seixos e blocos (SCHNEIDER et al., 1974; SOARES, 1972). A Formação Serra Geral ocorre como soleiras e diques na área do estudo, e

as principais litologias são diabásios (MILANI et al., 2007; YOSHINAGA; PIRES NETO, 1993).

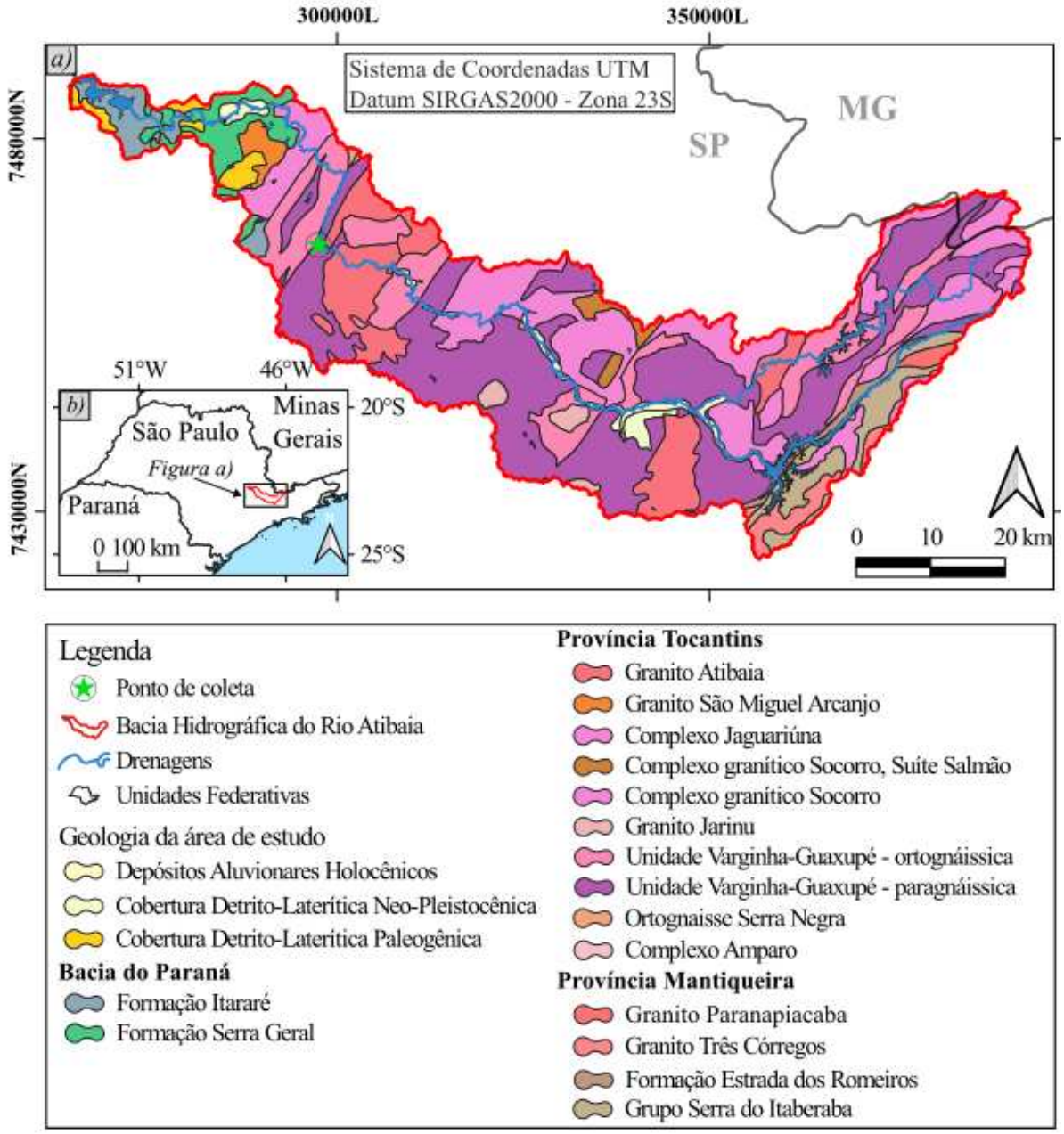


Figura 2 – Mapa geológico simplificado da área de estudo.

Fonte: Confeccionado com metadados da Base Cartográfica Contínua do Brasil na escala 1:250.000 (IBGE, 2023a), da Rede de Drenagem do Estado de São Paulo na escala 1:50.000 (SÃO PAULO, 2013), do Banco de Dados e Informações Ambientais – BdiA na escala 1:250.000 (IBGE, 2023b), e da base de vetores físicos na escala 1:10.000.000 da Natural Earth (NATURAL EARTH, 2024).

Em diferentes trechos da sub-bacia do rio Atibaia, há coberturas sedimentares inconsolidadas na forma de material aluvionar nas planícies de inundação, coluvionar nas

encostas de morros e residual nos topos dos relevos e nas áreas mais planas, contribuindo para os sedimentos carregados pelo rio (SIMPLICIO; PICANÇO, 2017).

O arcabouço geológico da sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia é notavelmente complexo, apresentando uma variedade de litologias com possibilidade de liberação de diferentes tipos de minerais. Essa diversidade geológica tem implicações significativas para os sedimentos transportados pelo rio em diferentes trechos, podendo contribuir de diferentes formas (KIMELI et al., 2021). As partículas minerais podem interagir com os materiais dissolvidos na água da chuva, na solução do solo, e nas águas de escoamento superficial durante seu transporte. Portanto, os sedimentos podem variar em composição, tamanho de grão e mineralogia, refletindo as características geológicas da área proveniente e os processos de alteração química mineral (LIM; JUNG; CHOI, 2014).

4.1.2 Aspectos fisiográficos

O clima na região das Bacias PCJ é subtropical úmido (C) de Köppen, apresentando quatro distintas faixas em sua extensão (ALVARES et al., 2013; PCJ BASIN, 2020). A sub-bacia hidrográfica do Rio Atibaia está dividida em duas dessas faixas. A jusante ocorre o clima subtropical sem estação seca e com verão quente (Cfa de Koppen), que é caracterizado por mês mais seco com precipitação acima de 40 mm e temperatura média no verão igual ou acima de 22 ºC. Este está relacionado na região com altitudes em torno de 450 a 750 metros.

À montante, onde encontram-se as cabeceiras e o curso médio do Rio Atibaia, predomina o clima subtropical sem estação seca e com verão ameno (Cfb). Este é definido por ter o mês mais seco com precipitação abaixo de 40 mm e a temperatura média no verão menor do que 22 ºC. Seu limite com o Cfa na região ocorre principalmente devido ao relevo, tal que sua ocorrência está nas áreas com altitudes acima de 750 metros. A umidade é uma característica essencial deste clima, contribuindo para a presença de florestas tropicais, vegetação exuberante e uma grande biodiversidade. A umidade é frequentemente alta ao longo do ano, e apresenta grande variabilidade próxima ao município de Campinas.

Os dados de pluviometria, nível d'água, IQA e fósforo total dissolvido na estação de captação de água foram obtidos do Plano de Segurança da Água, disponibilizado pela SANASA Campinas e pela Prefeitura Municipal de Campinas (SANASA, 2024). A estação de captação de água do rio Atibaia em Campinas é identificada no sistema digital da SANASA como "AT1". As informações sobre as chuvas estão apresentadas no formato de precipitação média mensal, medida em milímetros. O nível do rio Atibaia é informado como o

nível médio diário, expresso em centímetros. Esses dados para o período de agosto de 2020 a julho de 2022 estão resumidos na Figura 3. Na sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia existem diferentes pontos de monitoramento que integram a Rede de Monitoramento de Qualidade das Águas da CETESB. Dentre eles, o ponto ATIB02065 é o que corresponde à estação de captação de água da SANASA no município de Campinas.

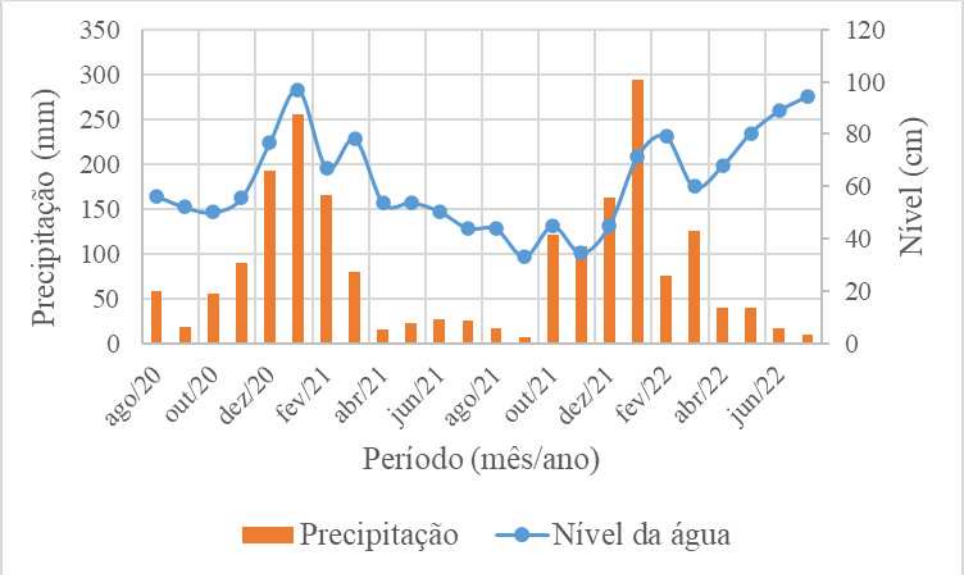


Figura 3 – Precipitação e nível médio mensal do rio Atibaia no período de agosto de 2020 a julho de 2022.

Fonte: Adaptado de SANASA, (2024).

4.1.3 Aspectos de uso e ocupação da terra

O Plano de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, 2020 a 2035, que foi executado pelo Consórcio Profill-Rhama e organizado pelos Comitês PCJ/Agência das Bacias PCJ, traz diversos dados sobre os aspectos mais importantes do uso e ocupação da terra na área de estudo (PCJ BASIN, 2020).

As áreas de campo predominam na sub-bacia, cobrindo 34,77% da área. Essas áreas estão concentradas nos municípios de Campinas, Atibaia, Itatiba e Piracaia, que possuem grandes rebanhos bovinos. Essa classe de uso da terra pode estar associada a impactos para a bacia, pois os resíduos orgânicos da atividade pecuária, como ração e estrume, causam a emissão de fósforo para os solos e corpos d'água (MARTÍN-HERNÁNDEZ et al., 2022; SAMPAT et al., 2017).

A mata nativa é a segunda classe mais representativa, cobrindo 27,74% da área total. A maior parte dessa cobertura está localizada em Unidades de Conservação. Nas áreas de mata nativa a concentração de fósforo no solo tende a ser menor do que nas áreas com atividade agropecuária em uma mesma bacia hidrográfica (BORIE; RUBIO, 2003; TONG; CHEN, 2002). No entanto, características como variações na litologia e altitude da região podem influenciar na capacidade dos solos nativos de sequestrar o fósforo disponível no ambiente e realizar sua reciclagem biogeoquímica (MARTÍNEZ-RETURETA et al., 2022). As frações de fósforo orgânico e inorgânico em solos de floresta nativa têm valores aproximadamente iguais, e em solos agrícolas a fração inorgânica, que é mais solúvel e móvel, tende a ser maior (SIEBERS et al., 2017). Portanto, a mata nativa pode ser considerada uma menor fonte potencial de fósforo para o rio Atibaia (MENDONÇA DOS SANTOS; PROENÇA DE OLIVEIRA; AUGUSTO DI LOLLO, 2020).

As áreas urbanizadas totalizam 12,16% da sub-bacia do rio Atibaia, e estão concentradas principalmente nas porções central e oeste da sub-bacia. A sub-bacia do Rio Atibaia abriga mais de 1 milhão habitantes, com os municípios mais populosos sendo Campinas, Atibaia, Valinhos e Itatiba. Enquanto áreas agrícolas e florestais geralmente agem como fontes não pontuais de fósforo, a zona urbana afeta o meio ambiente através de fontes pontuais, através dos emissores de esgoto e dos trechos de solos urbanos (GARCÍA-PINTADO et al., 2007). A região das cabeceiras do rio Atibaia, incluindo o município de Atibaia, apresenta os piores índices de tratamento de esgotos, enquanto o restante da sub-bacia tem índices regulares de tratamento. Os solos de regiões urbanas são um grande estoque de fósforo antropogênico, e a expansão urbana mal planejada representa um forte risco de liberação desse fósforo para os rios (HUANG et al., 2013; QIN et al., 2019).

As áreas ocupadas com silvicultura correspondem a 12,12% do total da sub-bacia, concentradas principalmente na porção leste. A silvicultura, embora menos impactante do que os campos e lavouras, também pode contribuir para a disponibilidade de fósforo (ZHANG et al., 2023). O manejo florestal, incluindo o uso de fertilizantes em plantações de árvores, pode liberar fósforo no solo e na água.

As lavouras temporárias recobrem 6,31% da sub-bacia, com destaque para a produção de flores e plantas ornamentais na região de Atibaia. Em menor proporção também existem na região: cana-de-açúcar, com 1,60%; e outras lavouras permanentes, com 0,92%. A agricultura intensiva, uso de fertilizantes e práticas agrícolas podem resultar em altos níveis de fósforo escoando para os corpos d'água (LIU et al., 2021). Campos úmidos representam 1,91% da área, e são caracterizados por solos mal drenados de composição argilosa, onde pode existir

agricultura ou pecuária como principais atividades econômicas e, portanto, também apresentam características de risco à liberação de fósforo particulado e dissolvido ao ambiente.

Os corpos d'água representam 2,06% da área da sub-bacia, com destaque para quatro represas principais: Atibainha, PCH Americana - Represa Salto Grande, Cachoeira e Bairro da Usina. A Represa Salto Grande, localizada próxima à foz do rio Atibaia, historicamente possui trechos no estado eutrófico por conta das elevadas concentrações de nutrientes trazidas pelo rio (ZANATA; ESPÍNDOLA, 2002).

Durante o período de 2020 a 2022, a área de estudo esteve sob a influência da pandemia da COVID-19. Entre os municípios que compõem a sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia, nenhum estabeleceu o regime de lockdown durante a pandemia. Isso significa que as medidas protetivas de combate ao coronavírus seguiram apenas as orientações impostas pelo estado de São Paulo, que incluíram o incentivo ao distanciamento social, a suspensão temporária de eventos que provocassem aglomerações, o fechamento de espaços públicos e a necessidade do uso de máscaras de proteção facial em locais fechados.

4.2 Planejamento e trabalhos de campo

4.2.1 Reconhecimento da área de estudo

O ponto de coleta pertence à estação de captação do rio Atibaia operada pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S.A. (SANASA), Campinas. Dentre os tanques de captação, foi escolhido o tanque oeste da casa de bombas número dois. Ele estava próximo ao máximo de sedimento acumulado, portanto disponibilizando um maior registro sedimentar. As coordenadas geográficas do ponto de coleta foram determinadas utilizando um dispositivo GPS de alta precisão e posteriormente verificadas e georreferenciadas em um *software* de geoprocessamento especializado. As coordenadas no sistema de projeção UTM, Datum SIRGAS 2000 e Zona 23S, são 297492 m leste e 7465744 m norte. Em coordenadas geográficas, tem-se como latitude 22°54′14,564″S, e longitude 46°58′27,767″O.

A água do Atibaia entra na estrutura de captação pela vazão do rio, devido a uma barragem de enrocamento a jusante que mantém o nível d'água mais elevado. A primeira estrutura pela qual a água passa é o gradeamento, um conjunto de grades de metal com espaçamento que impede a passagem de materiais sólidos maiores que grãos de areia (Figura 4a). Em seguida, a água passa por um tanque que atua como um desarenador, cuja função é

decantar a maior parte do sedimento por conta da redução de velocidade de fluxo. A água flui de modo uniforme rumo a uma janela na parede oposta, acessando o poço de sucção, onde é sugada por uma tubulação pelo uso de bombas (Figura 4b).

Figura 4 – Equipamentos da estação de captação. *a)* Grade de metal que impede a entrada de materiais grossos no tanque desarenador. *b)* Bombas hidráulicas para transporte da água.

Fonte: Fotografias registradas em campo pelo autor.

Com o objetivo de obter uma amostra de sedimento com maior representatividade temporal, optou-se pela coleta no tanque oeste da casa 2. A ausência de limpeza nesse tanque por um período de dois anos garantiu um acúmulo significativo de material particulado. A escolha de testemunhar o sedimento do tanque ao invés de coletar no leito do rio Atibaia foi feita por conta da facilidade de acesso, e da proposta de obtenção de um registro na forma de testemunho representativo para um período conhecido (2 anos). Apesar de ser um sistema artificial, o tanque desarenador permite a sedimentação em condições que simulam um ambiente intermediário entre lótico e lêntico, como o visto em alguns trechos de represas.

O tanque possui uma profundidade de 7 metros, com lados de 7 metros de largura e comprimento (Figura 5). A face inferior é plana e horizontal, e as faces laterais não são verticais do topo até a base, elas apresentam um trecho com inclinação em direção ao centro (Figura 6).

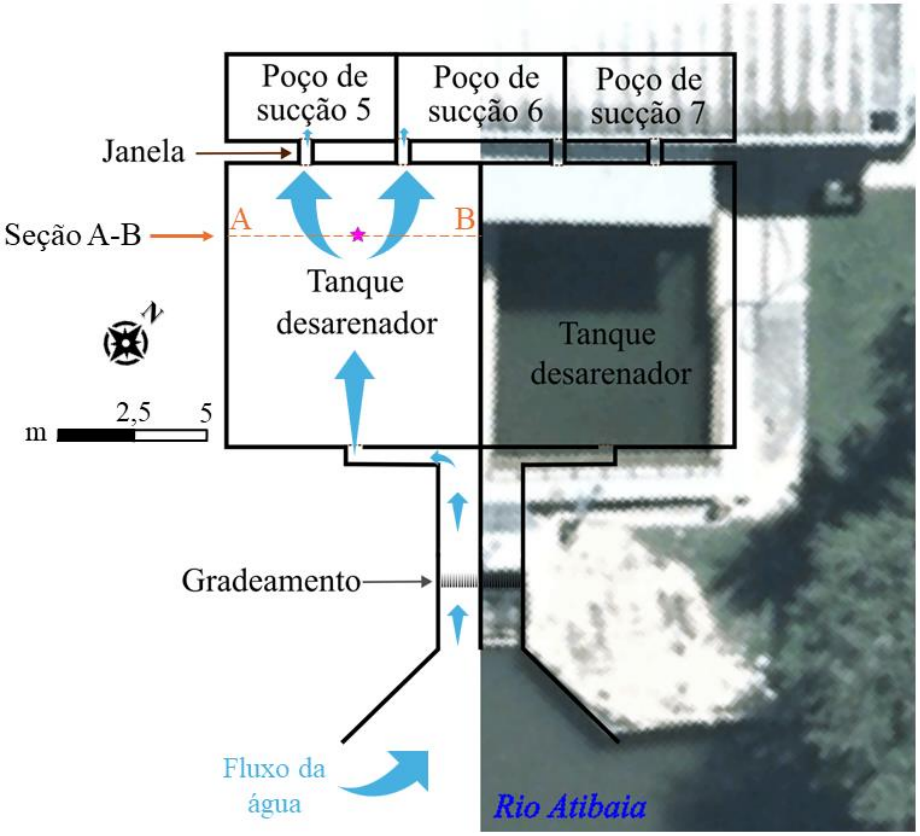


Figura 5 – Modelo em planta da estrutura de captação da casa de bombas n° 2. Destaque em rosa para o ponto de coleta do sedimento.

Fonte: Confeccionado pelo autor; Imagem aérea retirada de AEROCAMP (2014).

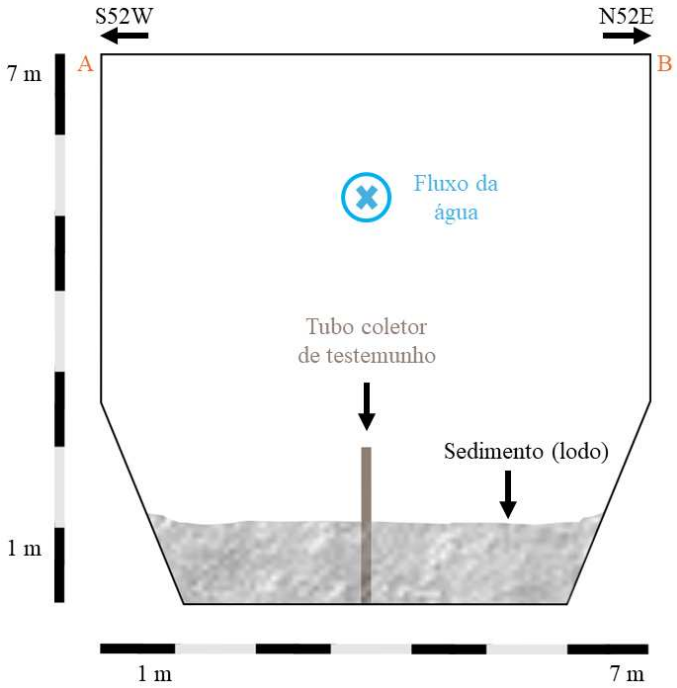


Figura 6 – Modelo esquemático da seção transversal A-B do tanque desarenador, com indicação do ponto onde foi inserido o tubo coletor.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

Atualmente, a limpeza dos tanques é feita manualmente a cada dois anos. Primeiramente, levanta-se um portão para impedir a entrada da água no tanque desarenador. Em seguida, a água ainda armazenada é bombeada pelo sistema até o nível no tanque ser crítico, em que o limite de água está quase abaixo das janelas. Então, são utilizadas mangueiras e bombas manuais para terminar de remover a água sobre os sedimentos acumulados (Figura 7). O sedimento acumulado, também chamado de lodo, é removido manualmente e colocado em caçambas para ser descartado em aterros de forma adequada às leis vigentes.

Figura 7 – Tanque desarenador da estação de captação de água. *a)* Sistema de sucção externo utilizado para remover a água abaixo do nível de captação das bombas. *b)* Forma das paredes do tanque, com sedimento acumulado ao fundo.

Fonte: Fotografias registradas em campo pelo autor.

4.2.2 Amostragem

O preparo para a amostragem envolveu a construção de um dispositivo do tipo coletor de testemunho. Utilizou-se um cano de PVC marrom, com 2 metros de comprimento e extremidade inferior biselada, para melhorar a perfuração no sedimento. Foram selecionados

tampões adequados para realizar a vedação das extremidades do tubo, por serem peças de fácil manuseio e por serem da marca original do tubo.

Com o intuito de preencher os possíveis espaços vazios que sobrassem no interior do tubo, para gerar pressão e evitar que a amostra se soltasse pela extremidade inferior durante a remoção, foram confeccionados discos de EVA com o tamanho ideal para preencher o diâmetro interno do tubo (Figura 8). Parte dos discos foi colada com outros discos para facilitar o manuseio no momento da coleta, e outros discos foram levados isolados.

Figura 8 – Ferramentas utilizadas em campo. *a)* Ferramentas de manejo do sedimento, com destaque na seta em vermelho para o instrumento removedor de sedimento. *b)* Discos de EVA.

Fonte: Fotografias registradas em campo pelo autor.

A amostragem foi realizada no dia 09 de agosto de 2022, data escolhida com base no calendário de operações da SANASA, que disponibilizou funcionários e equipamentos indispensáveis para o trabalho. Para a execução do serviço, estavam presentes fiscais de segurança do trabalho por conta da necessidade de uso de equipamentos de içamento e do trabalho dentro de espaço confinado. Julgou-se que o melhor ponto de coleta seria aquele com a maior espessura de sedimentos e numa posição central em relação às laterais.

Então, um caminhão do tipo Munck, ou guindauto, foi posicionado ao lado do tanque. Com um controle remoto, o operador do guindauto içou uma gaiola, dentro da qual foram levados um funcionário e as ferramentas para amostragem (Figura 9). O funcionário da SANASA foi previamente orientado pelo autor do trabalho a como proceder sobre a amostragem. A explicação do procedimento precisou ser realizada antecipadamente, devido à

grande distância entre os envolvidos durante a coleta e aos ruídos causados pelo guindauto, que poderiam dificultar a comunicação.

A gaiola foi rebaixada até o ponto escolhido, sua porta foi aberta e teve início a operação de amostragem. Inicialmente, o tubo foi posicionado para inserção, com a abertura inferior voltada para baixo, e introduzido manualmente no sedimento até que a resistência do material impediu o avanço manual. Uma placa de madeira foi então posicionada sobre a entrada superior do tubo, e marteladas foram aplicadas sobre a madeira para que o tubo continuasse a penetrar. Essa técnica permitiu que o tubo alcançasse o fundo do tanque (Figura 9). Confirmado o contato com o fundo, o operador iniciou a introdução dos discos de EVA no tubo, começando pelos que possuíam mais discos acoplados e finalizando com discos isolados para completar o espaço disponível.

Figura 9 – Operação de içamento para coleta de sedimento do fundo do tanque. *a)* Caminhão do tipo guindauto posicionando a gaiola para entrada do funcionário. *b)* Inserção do tubo para coleta de testemunho de sedimento.

Fonte: Fotografias registradas em campo pelo autor.

Devido à resistência natural causada pela pressão do ar preso no tubo, foi necessário o uso de um cabo de vassoura com um plástico de formato circular fixado em uma das extremidades, com a finalidade de empurrar os discos de EVA até o sedimento no tubo. Essa técnica foi repetida para cada conjunto de discos, até que, por fim, os discos isolados foram colocados até preencher todo o volume interno restante (Figura 10).

Nesse momento, a extremidade superior do tubo foi vedada com o tampão para criar o efeito de sucção que impede a saída do material pela extremidade inferior. Em seguida, cordas foram presas nas abraçadeiras para içar o tubo manualmente. Quando o tubo teve sua extremidade inferior retirada do sedimento, o içamento foi pausado, e o operador instalou o tampão inferior no tubo (Figura 10). O tubo foi então içado para fora do tanque. Para a remoção do funcionário, a porta da gaiola foi fechada, e a gaiola foi levantada com segurança pelo guindauto e posicionada fora do tanque.

Figura 10 – Procedimentos de remoção do tubo testemunho. *a)* Destaque da seta em azul para a inserção de discos de EVA. *b)* Instalação do tampão inferior, com destaque para o tampão superior já encaixado.

Fonte: Fotografias registradas em campo pelo autor.

Na primeira inspeção visual do tubo, mediu-se pelo lado de fora a profundidade que ele penetrou no sedimento. Isso foi possível pois o lodo deixou marcas na superfície externa, desde a extremidade inferior até 1,05 metros no tubo. Sabendo que o tubo penetrou até o fundo do tanque, isso significa que foi coletado um testemunho de 1,05 metros de sedimentos, e 95 cm do tubo ficaram acima da superfície sedimento-ar.

O tubo foi levado para o laboratório de Análise Ambiental, do Instituto de Geociências (IG) da UNICAMP. Foi posicionado horizontalmente sobre uma superfície limpa, serrado transversalmente em 1,10 metros a partir da extremidade inferior, de modo que foi possível remover manualmente os discos de EVA mais próximos e evitar a contaminação com plástico (Figura 11). Após aberto, o testemunho foi cuidadosamente despejado sobre um plástico previamente posicionado (Figura 11).

Figura 11 – Tubo testemunho de sedimento do rio Atibaia. *a)* Tubo seccionado para remoção do sedimento. *b)* Testemunho de sedimento assim que foi removido.

Fonte: Fotografias registradas pelo autor.

Para o manuseio do testemunho, foram utilizadas uma espátula e uma pequena pá de plástico. O testemunho original, com 105 cm de comprimento, sofreu uma compressão durante a coleta, resultando em um cilindro de 80 cm. Para a separação das amostras, este cilindro foi dividido em 10 segmentos de 8 cm de altura cada. As amostras de testemunho, numeradas do topo para a base de 1 a 10, foram armazenadas a 4 °C.

4.3 Preparação das amostras

A preparação física é a etapa que vem após a amostragem e antecede a análise, e essas três etapas juntas correspondem à medição, como mostrado na Figura 12 (RAMSEY; ELLISON; ROSTRON, 2019). A preparação física das amostras foi conduzida nos laboratórios de Análise Ambiental e de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (IG-UNICAMP). Dentre as considerações, foram adotadas medidas para evitar a presença de poeira, detritos, material orgânico (como folhas, raízes e resíduos de plantas), óxidos e filmes de superfície, contaminação cruzada entre amostras, vestígios de reagentes e umidade.

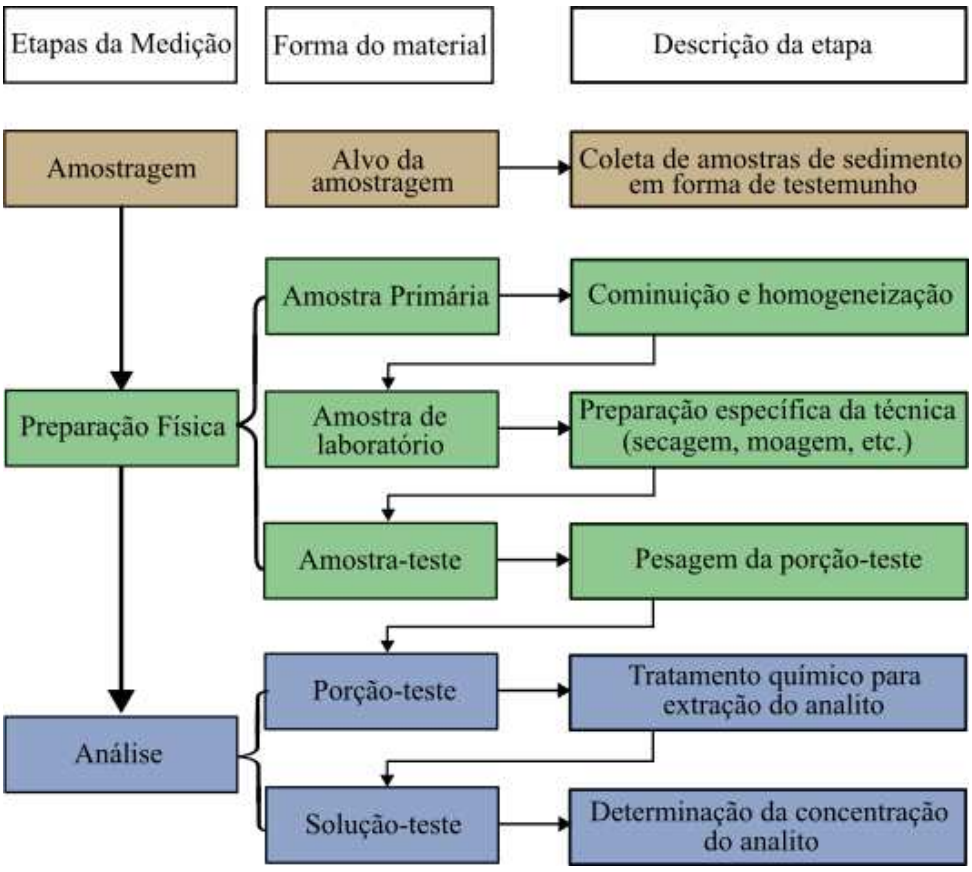


Figura 12 – Fluxograma de execução da medição do analito.

Fonte: Adaptado de Ramsey, Ellison, Rostron (2019).

A primeira fase da preparação consistiu na secagem das amostras, utilizando o método de fração fina seca ao ar, adotando medidas para evitar a presença de poeira. Posteriormente, submetidas à peneiração com uma peneira de abertura de 2,00 mm (marca Granutest, classificação ABNT 10 e Tyler 9) para remover contaminantes presentes no sedimento. A segunda etapa envolveu a homogeneização manual para a representatividade da amostra,

assegurando resultados mais consistentes ao longo da análise. Utilizando um quadrado de plástico higienizado sobre a mesa, o sedimento foi disperso, e procedeu-se com dobras cuidadosas das pontas para garantir a uniformidade. Este processo foi repetido por três vezes, ou mais, com base na inspeção visual da eficiência da homogeneização para cada amostra.

A quarta etapa consistiu na moagem em moinho vibratório com esfera, potes, almofarizes e pistilos de ágata por aproximadamente 3 minutos. A quinta e última etapa compreendeu a transferência do material moído, também designado como amostra-teste, para saquinhos plásticos com fecho tipo ziplock, devidamente identificados com códigos que faziam referência à amostra (de 01 a 10), à triplicata (a, b ou c) e ao método de análise. Essa sistemática permitiu uma organização eficiente das amostras para as análises subsequentes. A massa total necessária foi calculada com uma margem de erro, assegurando a possibilidade de repetir procedimentos em caso de imprevistos, sem comprometer a integridade da pesquisa.

4.4 Extração das frações de fósforo

Nesta pesquisa, cada fração de fósforo foi extraída de forma isolada. A razão para essa escolha foi a necessidade de trabalhar com frações específicas que as técnicas sequenciais não eram capazes de medir com eficiência. Ou seja, em vez de seguir uma sequência fixa de etapas, adaptou-se a análise para atender diretamente aos objetivos pesquisados. Essa abordagem já foi utilizada por outros autores (LIU et al., 2023; SONG et al., 2024). Além de permitir analisar frações biodisponíveis relevantes, quando se trabalha com frações isoladas o risco de contaminações entre as frações subsequentes é reduzido (RUBAN et al., 1999; ZHOU; GIBSON; ZHU, 2001). A Tabela 1 resume as frações extraídas, reagentes usados e referências consultadas.

Tabela 1 – Métodos selecionados para extração de fósforo e referências consultadas

Fração	Reagente	Referência
Fósforo total (TP)	HCl (3,5 M)	RUBAN et al., (1999)
Fósforo inorgânico (IP)	HCl (1 M)	RUBAN et al., (1999)
Fósforo orgânico (OP)	*	RUBAN et al., (1999)
Fósforo solúvel em água (WSP)	Água deionizada	ZHOU et al., (2001)
Fósforo prontamente dessorvível (RDP)	$CaCl_2$ (0,01 M)	ZHOU et al., (2001)
Fósforo disponível para algas (AAP)	NaOH (0,1 M)	ZHOU et al., (2001)
Fósforo redox-sensível (DB)	$Na_2S_2O_4$ $NaHCO_3$ (0,11 M)	PSENNER et al., (1984)

Nota. * Calculado pela diferença entre o TP e o IP.

As extrações foram realizadas no laboratório de Análise Ambiental (IG-UNICAMP), enquanto a preparação de reagentes e a lavagem dos instrumentos foram feitas no laboratório de Geoquímica do IG-UNICAMP. Os procedimentos que envolveram a preparação de ácidos fortes foram realizados no Centro de Solos e Recursos Ambientais do Instituto Agronômico (IAC), localizado em Campinas - SP.

Os volumes extraídos nas etapas subsequentes foram cuidadosamente selecionados, aderindo às proporções estabelecidas nos métodos e garantindo um mínimo de 15 mL para a realização das leituras do analito. Embora a quantidade mínima exigida para a próxima etapa seja de 15 mL por triplicata, estabeleceu-se um padrão de segurança de 40 mL como volume mínimo. Isso permite a reexecução das medidas, se necessário.

4.4.1 Fósforo total

O fósforo total (TP) corresponde a todo o fósforo disponível na amostra de sedimento. O procedimento para extração envolve reagir 100 mg de sedimento com 10 mL da solução extratora (RUBAN et al., 1999, 2001). Nesta pesquisa, utilizou-se 400 mg de sedimento com 40 mL da solução.

O método envolveu pesar 0,40 g de sedimento por amostra. Cada amostra foi calcinada a 450 °C durante 3 horas (Figura 13). A solução extratora de HCl (3,5 mol/L) foi preparada dissolvendo 435 mL de solução de HCl (12,1 mol/L) em água ultrapura (miliQ) para formar 1500 mL de solução extratora. Após o resfriamento do material, este foi transferido para um frasco plástico, no qual foi adicionado 40 mL da solução extratora de HCl 3,5 mol/L.

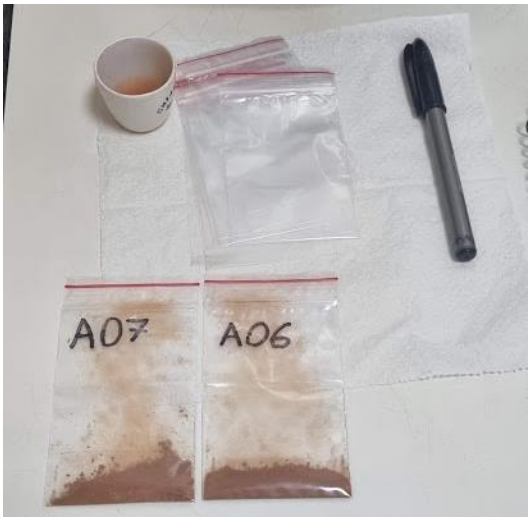


Figura 13 – Amostras 6 e 7 após a calcinação.

Fonte: Fotografia registrada em laboratório pelo autor.

Os frascos foram cobertos com papel alumínio. O conjunto de frascos foi agitado em um agitador de mesa da Ethik Technology durante 16 horas, a 150 revoluções por minuto, cujo movimento orbital tem curso de 25 mm, e na temperatura ambiente. As amostras foram filtradas utilizando seringas de 25 mL e filtros do tipo membrana hidrofílica de 45 µm de abertura da marca Millex, transferindo o extrato para os frascos adequados para armazenamento em geladeira (Figura 14).

Figura 14 – Soluções-teste e branco da extração de fósforo total (TP).

Fonte: Fotografia registrada pelo autor.

4.4.2 Fósforo inorgânico

O fósforo inorgânico (IP) é a parcela desse elemento químico em forma de compostos inorgânicas no sedimento. Para sua extração, é necessário reagir o sedimento com a solução extratora em uma razão de 100 mg para 10 mL (RUBAN et al., 1999). Nesta pesquisa, utilizou-se 400 mg de amostra para 40 mL de solução extratora.

O método envolveu pesar 0,40 g de sedimento por amostra. A solução extratora de HCl (1,0 mol/L) foi preparada dissolvendo 124 mL de solução de HCl (12,1 mol/L) em água ultrapura (miliQ) para formar 1500 mL de solução extratora. No tubo plástico com o sedimento, foi adicionado 40 mL da solução extratora de HCl 1,0 mol/L.

Os frascos foram cobertos totalmente com papel alumínio. O conjunto de frascos foi agitado durante 16 horas, a 150 revoluções por minuto, na temperatura ambiente (25 °C). As amostras foram filtradas utilizando seringas de 25 mL e filtros do tipo membrana hidrofílica de 45 µm de abertura da marca Millex, transferindo o extrato para os frascos adequados para armazenamento em geladeira.

4.4.3 Fósforo orgânico

O fósforo orgânico (OP) é conceitualmente a parcela do fósforo que está ligada aos compostos orgânicos presentes no sedimento. Portanto, ele foi determinado através da diferença entre o fósforo total e o fósforo inorgânico, segundo a Equação (5).

$$Fósforo\ orgânico = Fósforo\ Total - Fósforo\ Inorgânico \quad (5)$$

4.4.4 Fósforo solúvel em água

O fósforo solúvel em água (WSP) é a fração de fósforo que pode ser extraída do sedimento utilizando apenas água. Para sua extração, é necessário reagir o sedimento com a solução extratora em uma razão de 100 mg para 10 mL (ZHOU; GIBSON; ZHU, 2001). Decidiu-se trabalhar com 500 mg de sedimento para 50 mL de solução extratora.

O método envolveu pesar 0,50 g de sedimento por amostra. A solução extratora de água deionizada não exigiu preparo. No frasco plástico com o sedimento, foi adicionado 50 mL da solução extratora de água deionizada. O conjunto de frascos foi agitado durante 2 horas, a 150 revoluções por minuto, na temperatura ambiente (25 °C). As soluções resultantes foram filtradas utilizando seringas de 25 mL e filtros do tipo membrana hidrofílica de 45 µm de abertura da marca Millex, transferindo o extrato para os frascos adequados para armazenamento em geladeira.

4.4.5 Fósforo prontamente dessorvível

O fósforo prontamente dessorvível (RDP) é entendido como a fração que pode ser extraída em uma água de baixa salinidade. O procedimento de extração envolve reagir o sedimento com a solução extratora em uma razão de 400 mg para 10 mL (ZHOU; GIBSON; ZHU, 2001). Neste caso, trabalhou-se com 2000 mg de amostra para 50 mL de solução extratora.

O método envolveu pesar 2,00 g de sedimento por amostra. A solução extratora de cloreto de cálcio 0,01 mol/L foi preparada dissolvendo 2,941 g do sal $CaCl_2.2H_2O$ em 2000 mL de água ultrapura (miliQ) para formar 2000 mL de solução extratora. Os frascos para filtragem foram identificados seguindo a nomenclatura: RDP (fósforo prontamente dessorvível), 1 (número da amostra), a (primeira triplicata), f (filtrado). No frasco plástico com o sedimento, foi adicionado 50 mL da solução extratora. O conjunto de frascos foi

agitado durante 1 hora, a 150 revoluções por minuto, na temperatura ambiente (25 °C). As soluções resultantes foram filtradas utilizando seringas de 25 mL e filtros do tipo membrana hidrofílica de 45 μm de abertura da marca Millex, transferindo o extrato para os frascos adequados para armazenamento em geladeira.

4.4.6 Fósforo disponível para algas

O fósforo disponível para algas (AAP) corresponde à fração inorgânica desse nutriente que é removida por uma solução de 0,1 mol/L de NaOH, e tem correlação significativa com a resposta do rendimento de plantas/algas. O procedimento de extração envolve reagir o sedimento com a solução extratora em uma razão de 40 mg para 10 mL (ZHOU; GIBSON; ZHU, 2001). Neste trabalho, utilizou-se 200 mg de amostra para 50 mL de solução extratora.

O método envolveu pesar 0,20 g de sedimento por amostra. A solução extratora de hidróxido de sódio 0,1 mol/L foi preparada dissolvendo 8,00 g de NaOH em 2000 mL de água ultrapura (miliQ) para formar 2000 mL de solução extratora. No frasco plástico com o sedimento, foi adicionado 50 mL da solução extratora. Cada frasco foi coberto com papel alumínio (Figura 15).

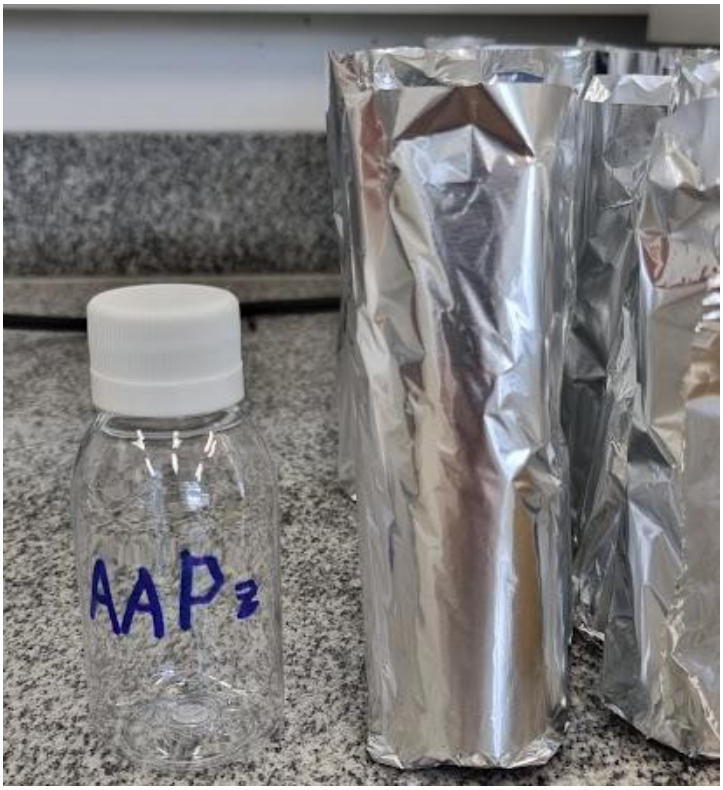


Figura 15 – Modelo de envoltório de papel alumínio para os frascos de extrações.

Fonte: Fotografia registrada em laboratório pelo autor.

O conjunto de frascos foi agitado durante 4 horas, a 150 revoluções por minuto, na temperatura ambiente (25 °C). As soluções resultantes foram filtradas utilizando seringas de 25 mL e filtros do tipo membrana hidrofílica de 45 µm de abertura da marca Millex, transferindo o extrato para os frascos adequados para armazenamento em geladeira até o momento da análise.

4.4.7 Fósforo redox-sensível

O fósforo redox-sensível (DB) corresponde à fração inorgânica desse nutriente que está adsorvida em óxidos e hidróxidos de manganês e ferro, e é removida por uma solução de 0,11 mol/L de ditionito-bicarbonato de sódio (NÜRNBERG, 1988). O procedimento de extração envolve reagir o sedimento com a solução extratora em uma razão de 200 mg para 10 mL (PSENNER; PUCSKO; SAGER, 1984). Para esta fração, preferiu-se trabalhar com 1000 mg de amostra para 50 mL de solução extratora.

O método envolveu pesar 1,00 g de sedimento por amostra em tubos de centrífuga do tipo Falcon. A solução extratora de ditionito-bicarbonato de sódio 0,11 mol/L foi preparada dissolvendo 38,304 g de ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$) e 18,482 g de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) em 2000 mL de água ultrapura (miliQ) para formar 2000 mL de solução extratora. No frasco plástico com o sedimento, foi adicionado 25 mL da solução extratora. Cada frasco foi agitado vigorosamente e manualmente. Foi feita a incubação em banho-maria a 40 °C por 30 minutos com agitação a aproximadamente 50 revoluções por minuto, em um aparelho Banho Maria Dubnoff com agitação orbital da marca Marconi.

Os tubos foram centrifugados em uma centrífuga Excelsa II da marca FANEM, para separar a fração sólida do sobrenadante (Figura 16). Foi recuperado 25 mL de sobrenadante diretamente em uma seringa, para realizar a filtragem através de um filtro do tipo membrana hidrofílica de 45 µm de abertura da marca Millex. Ao resíduo que permaneceu no tubo Falcon foi adicionado mais 25 ml de solução extratora, seguido da agitação manual e centrifugação como no passo anterior. Recuperou-se 25 ml de sobrenadante, e foi feita a filtragem com o mesmo filtro e seringa utilizados para esta amostra, combinando as duas extrações resultantes da amostra no mesmo frasco.

Aerou-se vigorosamente o extrato durante 30 minutos para evitar a interferência do ditionito com a análise de fosfato (WEAVER, 1974). A aeração foi realizada utilizando uma bomba de aquário e mangueiras finas, controlando a intensidade para obter a melhor aeração sem causar derramamento do extrato (Figura 16). A aeração foi feita inserindo as bolhas de ar

no fundo do recipiente. Os procedimentos para análise pela espectrofotometria foram realizados imediatamente em seguida da aeração.

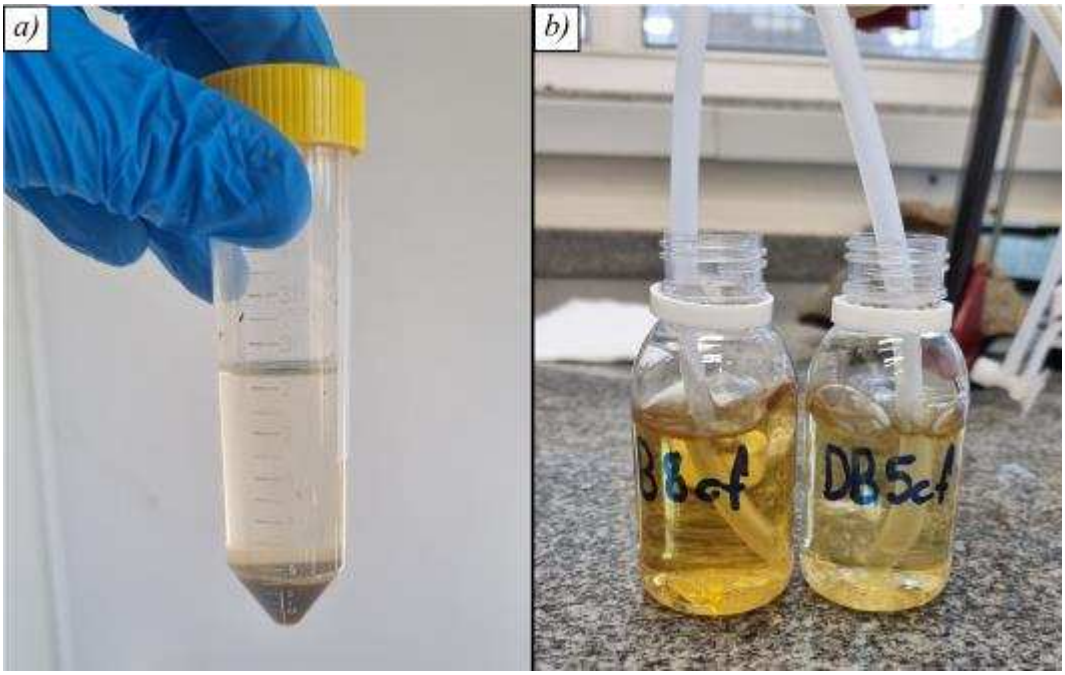


Figura 16 – Procedimentos laboratoriais para extração do fósforo redox-sensível. *a)* Tubo de centrífuga com a fração sólida separada do sobrenadante. *b)* Soluções-teste sendo aeradas antes da análise.

Fonte: Fotografias registradas em laboratório pelo autor.

4.5 Espectrofotometria do visível

A análise foi realizada em temperatura ambiente constante, mantida por meio do uso de ar-condicionado, no laboratório de Análise Ambiental (IG-UNICAMP). As medições foram monitoradas através da repetição de leituras de padrões conhecidos e o pH das leituras foi mantido constante utilizando ácido ascórbico acidificado. Iniciou-se com a lavagem de toda a vidraria com ácido clorídrico (HCl) 1% e sua secagem. Em seguida, preparou-se as três soluções que serão necessárias.

Faz-se uma solução de ácido sulfúrico 4,5 mol/L que servirá para futuras diluições. Ela é feita com 250 ml de H_2SO_4 concentrado diluído em 700 mL de água ultrapura. Essa diluição deve ser feita em banho de gelo e capela adequada, pois é uma reação muito exotérmica e pode causar ejeção de ácido para fora do balão volumétrico. Após o resfriamento, ajustar o volume para 1 litro resultando em uma solução de H_2SO_4 4,5 mol/L.

A segunda solução é uma mistura de tartarato misto de Sb e K, preparada com 0,05 g de $K(SbO)C_4H_4O_6.½H_2O$ dissolvido em aproximadamente 2,0 mL de água ultrapura. A terceira

parte é uma solução de molibdato de amônio, preparada com 1,25 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ para aproximadamente 12,5 ml de água ultrapura. Em ambos os casos a dissolução pode levar tempo e exigir o uso de um agitador magnético. A etapa seguinte envolveu diluir a solução do molibdato de amônio em 35 mL da solução de H_2SO_4 4,5 mol/L. Adicionou-se a solução do tartarato misto, agitando para homogeneizar, e ajustando o volume para 50 mL no balão volumétrico. O reagente misto é estável durante meses, contanto que seja armazenado em frasco tipo âmbar em geladeira.

A solução estoque de fosfato com concentração de 10.000 µmol/L é preparada com 136,1 mg de KH_2PO_4 seco em estufa dissolvido em água ultrapura. A água foi acidificada com 0,2 mL da solução de H_2SO_4 4,5 M, e o volume foi completado para 100 mL. Esta solução foi armazenada na geladeira e é estável por meses.

O ácido ascórbico acidificado foi preparado no dia das medições, e foi feito por meio da dissolução de 2,5 g de ácido ascórbico $C_6H_8O_6$ em 12,5 mL da solução de H_2SO_4 4,5 mol/L. O ácido ascórbico acidificado é estável por algumas horas, enquanto permanecer incolor, armazenado em frasco âmbar na geladeira.

Para a construção da curva de calibração, foram pipetados volumes de 0, 1, 5 e 10 mL da solução estoque de fosfato (10.000 µmol/L) para diferentes balões volumétricos. As soluções para leitura foram preparadas em copos descartáveis, identificando-se três repetições para cada padrão e amostra (Figura 17).

Figura 17 – Esquema de preparação das leituras para a curva de calibração. Balões volumétricos com soluções-padrão de 2, 5, 10, 20 e 40 µM, da esquerda para a direita. Três copinhos plásticos utilizados para cada padrão.

Fonte: Fotografia registrada pelo autor em laboratório.

A 5 mL de cada amostra, acondicionada em copos descartáveis, foram adicionados 100 µL de ácido ascórbico acidificado e, em seguida, 100 µL do reagente misto. Após cada adição, os conteúdos dos copos foram homogeneizados. As amostras foram deixadas em repouso por 10 minutos e a absorbância foi medida a 880 nm. As leituras foram realizadas no máximo 20 minutos após a adição dos reagentes.

Para as leituras foi usado um espectrofotômetro GENESYS 10S Vis, o qual está equipado com uma bomba peristáltica para a extração de alíquotas de amostra para leitura imediata. Seu range é de 190 a 1100 nm, com precisão de ±1,0 nm. O espectrofotômetro foi ajustado para 880 nm, as cubetas foram identificadas com fita, o 100% T (transmitância) do aparelho foi ajustado, sem nenhuma cubeta. O 0% T do aparelho foi ajustado tampando o caminho óptico, e o modo de operação foi mudado para Absorbância.

A curva de calibração foi construída pelo gráfico de absorbância (nm) x concentração (µM) dos padrões elaborados. A partir da solução estoque de fosfato, foram preparadas soluções padrão com diferentes concentrações, utilizando balões volumétricos. A curva de calibração foi feita com diferentes volumes de acordo com a equação (6), sendo C= concentração inicial da solução estoque, V= volume que se quer determinar; C'= concentração do padrão (determinado pelo técnico ou a pessoa que estiver realizando a amostragem para uma melhor curva, arbitrário) e V'= volume do balão volumétrico, neste caso, 100 mL.

$$C \,.V = C'.V' \tag{6}$$

Os padrões foram calculados com intervalos regulares entre si, de forma que a curva de calibração não tenha grandes espaços vazios entre um ponto de medição e outro. Os dados de absorbância e concentração foram plotados em um *software* de construção de planilhas, para a confecção de um gráfico de dispersão. Uma curva de calibração considerada satisfatória apresenta o coeficiente de determinação (R^2) entre 0,99 e 1, além da equação da curva, que deve ser de função linear (y = ax + b), sendo o "y" a absorbância lida e o "x" a concentração que se quer determinar, como no exemplo da Figura 18. Caso as leituras das amostras sejam plotadas nas extremidades da curva, novos padrões com concentrações adequadas para aqueles níveis devem ser utilizados. Algumas amostras passaram por diluição, portanto a a concentração foi corrigida multiplicando-a pelo fator de diluição.

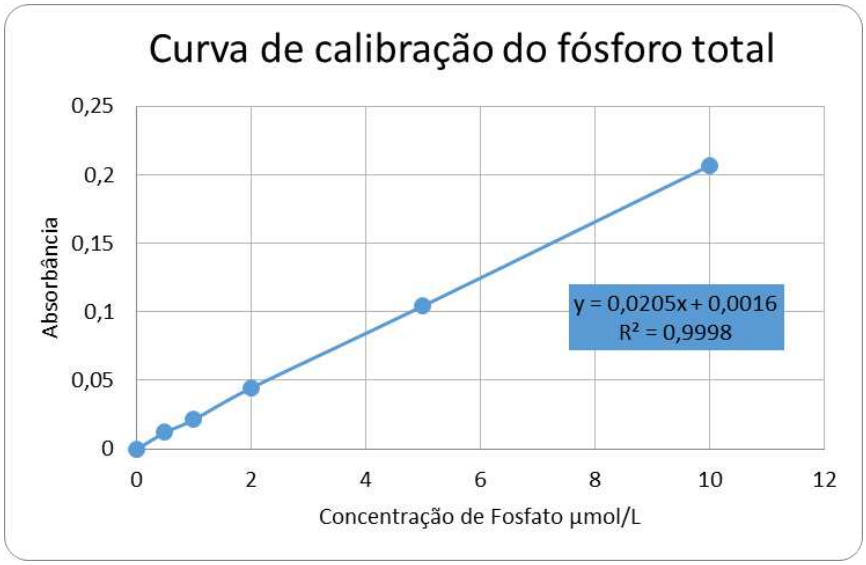


Figura 18 – Curva da calibração feita com os padrões de 0, 0.5, 1, 2, 5 e 10 µmol/L de fosfato.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

A concentração de fosfato nos sedimentos foi representada como massa de fósforo (P) por massa de sedimento, portanto sua transformação a partir de uma medida de quantidade de fosfato (PO_4^{3-}) por volume de solução (µmol/L) envolveu alguns passos. O valor medido da concentração em µmol/L foi multiplicado pelo volume de solução extratora em litros utilizado nesta porção-teste. O resultado foi dividido pela massa em gramas de sedimento pesada na porção-teste. Multiplicou-se o resultado pela massa molar do fosfato (94,9714 g/mol) e pela fração mássica do fósforo no fosfato (0,326138). O resultado calculado correspondeu à fração mássica de fósforo no sedimento, em mg/kg.

4.6 Geoquímica via espectrometria de fluorescência de raios X

As amostras destinadas à espectrometria de fluorescência de raios X foram analisadas no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP). Para a análise, as amostras foram preparadas utilizando a técnica de pastilha prensada, sem a adição de aglomerante. As amostras foram enviadas na forma de pó, com massa maior que 5 g, com uma granulação menor que 50 microns ou 350 mesh.

O diâmetro de leitura escolhido foi de 27 mm, e a espessura da pastilha foi de 10 mm. O espectrômetro de fluorescência de raios X do LRAC realizou uma varredura completa dos espectros e gerou resultados do tipo semiquantitativo. O aparelho apresenta um erro de 2%.

Para o preparo da amostra, foram utilizados os seguintes reagentes e equipamentos: Cera MAXXIWAX 1000 da marca MaxxiFlux (Lote: OR-P17255E), uma Balança Analítica da marca Gehaka (Modelo: AG200), uma Prensa Hidráulica da marca AMEF (Modelo: AP-25T) e um Forno de Fusão da marca Panalytical (Modelo: Eagon 2). Pesou-se aproximadamente 5,0 g da amostra em um vidro de relógio. A amostra foi levada para a prensa, onde uma cápsula de alumínio foi colocada na cavidade. A amostra homogeneizada foi acomodada ao centro da pastilha em um diâmetro de aproximadamente 20 mm para prensagem. As condições de prensagem foram uma pressão de aproximadamente 15 T e um tempo de prensagem de 180 segundos. Para proteger a amostra e evitar danos ao equipamento, foi utilizado um filme Mylar. Por fim, a pastilha foi etiquetada e levada para análise.

O procedimento de Perda por Ignição (LOI-Loss Of Ignition) envolveu a pesagem dos cadinhos de porcelana em uma balança analítica, seguida pela inserção das amostras e a pesagem do conjunto (cadinho + amostra). O conjunto foi colocado em uma estufa a 105 °C por 2 horas. Em seguida, o conjunto (cadinho+amostra) foi retirado e, após o resfriamento à temperatura ambiente, foi pesado novamente. Na sequência, o conjunto foi levado a uma mufla da marca EDG, modelo FI-2, a 1050 °C por 1 hora, e após o resfriamento, o conjunto foi pesado.

Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X Axios 1 KW da Panalytical, mostrado na Figura 19. A pastilha de amostra foi colocada no porta-amostra específico e levada ao equipamento para análise (Figura 19). Os resultados foram reportados na forma de óxidos em % mássica.

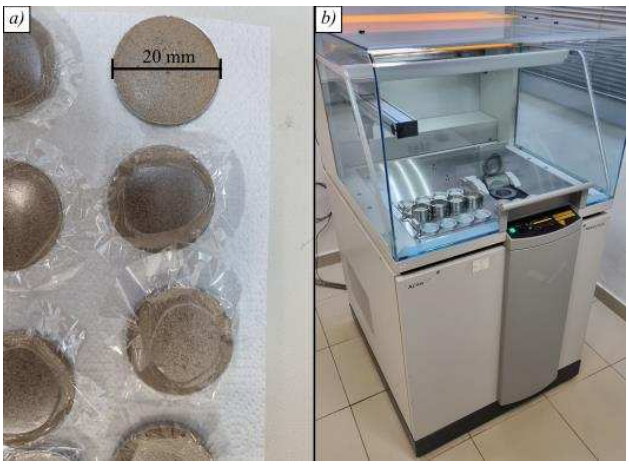


Figura 19 – Procedimentos da geoquímica via fluorescência de raios X. *a)* Pastilhas prensadas de sedimento. *b)* Espectrômetro modelo Axios da Panalytical.

Fonte: Fotografias registradas pelo autor em laboratório.

4.7 Parâmetros físico-químicos e química sedimentar

O conjunto de dez amostras foi enviado ao Laboratório de Fertilidade do Solo, do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais, do Instituto Agronômico (IAC), em Campinas. Foram contratados os serviços de análises de macro e micronutrientes.

A matéria orgânica foi determinada pelo método colorimétrico, que envolveu a digestão do sedimento com solução sulfocrômica. Este método foi aferido contra o método que emprega a titulação, conhecido como Walkley-Black. O pH foi determinado em uma solução de cloreto de cálcio.

O fósforo, cálcio, magnésio e potássio foram determinados pela extração com resina trocadora de íons. Para esse método foi usada a resina composta por 0,8 mol.L^{-1} de NH_4Cl e 0,2 mol.L^{-1} de HCl. O cálcio e o magnésio extraídos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica, o potássio por fotometria de emissão atômica, e o fosfato por espectrofotometria segundo RAIJ; QUAGGIO, (2001).

A soma de bases trocáveis (SB) foi calculada utilizando a equação (7). A capacidade de troca de cátions (CTC) e a saturação da CTC por bases (V) foram calculadas usando as equações (8) e (9), respectivamente.

$$\mathrm{SB} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} \tag{7}$$

$$CTC = SB + H + Al^{3+} \tag{8}$$

$$\mathrm{V} = 100\ SB/CTC \tag{9}$$

Para determinar as concentrações lábeis dos metais Fe e Mn foi utilizado o método da solução de DTPA pH 7,3. As determinações dos elementos foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica em chama (AAS).

4.8 Ensaio de granulometria

Para esta análise, foi utilizada uma alíquota de 1 g por porção-teste. Cada porção foi transferida para um tubo Falcon de 50 mL e adicionado 40 mL do agente dispersante hexametafosfato de sódio a 4%. A mistura foi submetida à agitação por 24 horas em agitador

orbital para garantir a dispersão completa das partículas. A análise granulométrica foi realizada no equipamento CILAS 1090L, que permite a análise de partículas com diâmetros entre 0,04 e 500 micrômetros. Devido ao tamanho máximo de análise do equipamento, um pré-peneiramento úmido foi realizado utilizando peneiras de 500, 1000 e 2000 µm. Apenas a fração inferior a 500 µm foi analisada no equipamento CILAS 1090L. As frações acima de 500 micrômetros foram registradas de acordo com o volume retido nas peneiras de 500, 1000 e 2000 µm.

Antes de cada análise e entre as amostras, o equipamento foi calibrado utilizando um "branco", a fim de eliminar interferências nas medidas. Para garantir a homogeneidade das amostras, o equipamento submeteu as amostras a um processo de ultrassom, agitação mecânica e circulação por um minuto antes da coleta dos dados. Durante a leitura, a amostra foi mantida em constante circulação e agitação mecânica, sendo realizadas aproximadamente 8000 medidas das proporções granulométricas (% volume). A média dessas medidas foi considerada o resultado para cada amostra.

O controle de qualidade foi assegurado através do uso do padrão interno P3 ACIL. Após cada análise, o sistema passou por quatro ciclos de limpeza automáticos, utilizando água filtrada em cartucho de 0,22 micrômetros de porosidade. Essa etapa foi fundamental para eliminar resíduos e garantir a precisão das análises subsequentes.

Foram feitas duas leituras por porção-teste, e três porções-teste por amostra. A identificação dos tamanhos dos grãos foi baseada na escala de Udden-Wentworth (WENTWORTH, 1922). A nomenclatura utilizada para classificar as amostras foi baseada na proposta de BLOTT; PYE, (2012).

4.9 Mineralogia via difração de raios X

O preparo para este método envolveu macerar as porções-teste a seco com um moinho de ágata durante alguns minutos até que fosse obtida uma quantidade suficiente de sedimento que passasse na peneira de malha 250 mesh. Essa quantidade de sedimento foi acondicionada no porta amostras, que possui um formato de disco (Figura 20). O acondicionamento foi feito sem comprimir o pó da amostra, apenas utilizando uma outra placa de vidro para suavizar a superfície e torná-la plana.

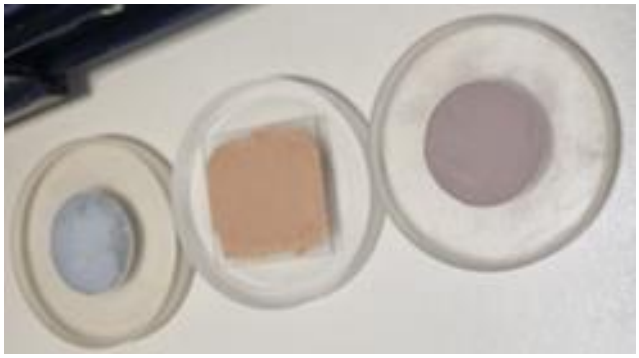


Figura 20 – Porta amostras utilizados no laboratório de difração de raios X.

Fonte: Fotografia registrada pelo autor.

Para a realização dessa medição foi utilizado o difratômetro de raios X D2 Phaser (Bruker), do Laboratório de Difração de Raios X do IG/UNICAMP. Nesse instrumento, tem-se a configuração de geometria refletiva de Bragg-Brentano, ou seja, o feixe de raios X incide na superfície da amostra de pó em um ângulo rasante, sendo refletido e direcionado para o detector (Figura 21). Esta configuração é a mais estabelecida e indicada para a identificação e quantificação de fases minerais (WISNIEWSKI et al., 2023).

No software de gerenciamento do aparelho, foram aplicados os parâmetros indicados para amostras de pó total: o ângulo 2θ de 5 a 72 °, o passo igual a 0,0180 °, e o tempo por passo de varredura de 26,4 s. A fenda divergente neste aparelho é do tipo fixa, portanto o volume de amostra sendo irradiado é constante durante a variação do ângulo 2θ. Como resultado, a intensidade do padrão de difração também é constante.

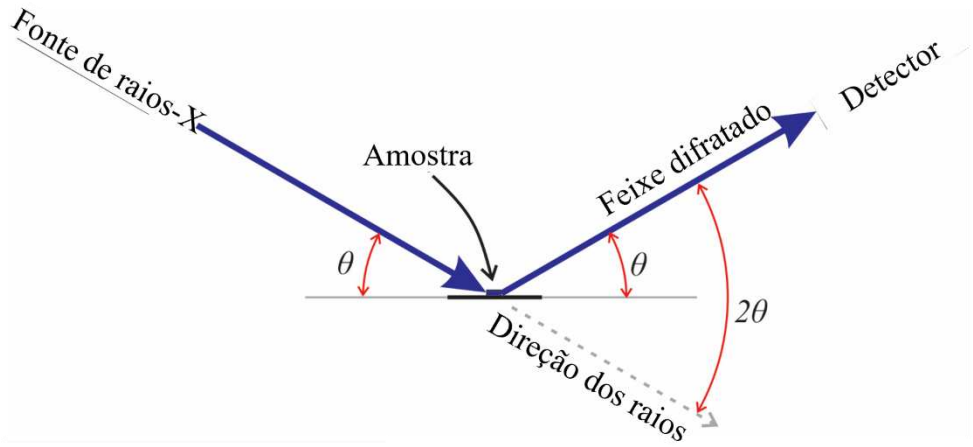


Figura 21 – Modelo esquemático da configuração de geometria refletiva utilizada.

Fonte: Adaptado de KOGAN, (2020)

O tipo de varredura foi definido como tempo pré-definido. O material do ânodo utilizado foi o cobre (Cu), com configurações de gerador de 10 mA e 30 kV. Não foi utilizado um monocromador de feixe incidente e não houve rotação (*spinning*). A partir das medidas, foram gerados difratogramas individuais para cada amostra, os quais foram submetidos à análise pelo software Profex (licença GPL). Para executar a análise, foi utilizado o banco de dados do próprio *software*.

Os difratogramas foram abertos no Profex (DOEBELIN; KLEEBERG, 2015), utilizando arquivos no formato ".brml". Foi utilizada a função "Run Peak Detection", que utiliza um código para detectar de forma automática os picos no gráfico. Alguns picos foram corrigidos manualmente para garantir que as oscilações do efeito de fundo não fossem erroneamente consideradas.

A função "Run Search-Match" foi utilizada para que o *software* calculasse as fases minerais mais prováveis associadas aos picos detectados. A cada vez que se utiliza essa função, foi selecionada a fase mineral mais provável, considerando as sugestões do *software* e critérios de conhecimento prévio das litologias que podem compor o material analisado. Após a seleção de uma fase, foi utilizada a função "Run Search-Match" novamente para a seleção das próximas fases mais prováveis, e assim sucessivamente. Após a seleção criteriosa das fases minerais, foi realizado o refinamento de Rietveld, pela função "Run Refinement". O Profex utilizou o código BGMN para realizar o refinamento.

Ao final do refinamento, foi feita uma análise visual da aproximação da curva calculada à curva real do difratograma. Nas situações em que a diferença entre as curvas era significativa, a busca por fases minerais e o refino foram refeitos utilizando novos parâmetros. Parâmetros avançados foram aplicados para melhorar o ajuste do modelo calculado de acordo com instruções disponíveis nos materiais virtuais gratuitos no *website* do Profex (https://www.profex-xrd.org/). Os gráficos finalizados foram exportados no formato ".svg" e as tabelas com as porcentagens em massa das fases minerais presentes foram exportadas no formato ".csv". Os resultados quantitativos obtidos pelo Profex são expressos em porcentagens de massa, e são normalizados para somar 100% para cada amostra.

4.10 Análises estatísticas

A manipulação e visualização de dados foi realizada em um *software* de construção e gerenciamento de planilhas. As análises estatísticas aprofundadas foram realizadas no *software* "jamovi", plataforma de licença gratuita baseada na linguagem de programação R. A

escolha do jamovi para a análise estatística se deu por sua flexibilidade, acessibilidade e robustez (ŞAHİN; AYBEK, 2020).

Dentre as análises estatísticas aplicadas, foi feito o teste de Durbin-Conover. Ele é usado como um teste *post-hoc* após o teste de Friedman (um teste não paramétrico para comparações múltiplas). Foi utilizado o teste de Durbin-Conover para comparar grupos pareados e verificar se houve diferenças significativas entre eles. As amostras que pertencem a pelo menos um grupo em comum não apresentam diferenças significativas entre si para o parâmetro de referência. As amostras que pertencem a grupos diferentes apresentam diferenças estatísticas significativas. Os grupos foram identificados por letras do alfabeto, em ordem alfabética de acordo com a ordem crescente de valores do parâmetro analisado.

A correlação de Spearman foi utilizada nesta pesquisa por ser robusta para dados não normais ou com outliers e não exigir linearidade entre as variáveis (CROUX; DEHON, 2010). A matriz de correlação de Spearman foi usada para identificar se duas variáveis estavam associadas. Como resultado, foram feitas tabelas com os coeficientes de correlação de Spearman (rho) e os valores de p para cada par de variáveis. O coeficiente de correlação rho varia entre -1 e 1, indicando a força e a direção da associação. Valores próximos de 1 indicam forte correlação positiva, ou seja, as variáveis tendem a aumentar ou diminuir juntas. Valores próximos de -1 indicam forte correlação negativa, ou seja, as variáveis tendem a se comportar de forma oposta. Já valores próximos de 0 indicam fraca ou nenhuma correlação, sugerindo que as variáveis não apresentam um padrão de comportamento conjunto. O valor de p, por sua vez, complementa a análise, indicando a significância estatística da correlação. Valores de p baixos (menores que 0,05) sugerem que a correlação observada é improvável de ter ocorrido por acaso, reforçando a evidência de uma relação real entre as variáveis.

Em alguns conjuntos de dados, a normalidade foi verificada, possibilitando a aplicação da análise de correlação pelo método de Pearson. Na matriz de correlação de Pearson, o coeficiente de correlação, designado por R, assume o papel de revelar a intensidade da associação entre as variáveis. Analogamente à correlação de Spearman, o valor de p na correlação de Pearson fornece a força da evidência contra a hipótese nula, que propõe a inexistência de correlação entre as variáveis.

5 RESULTADOS

5.1 Fracionamento do fósforo

A concentração média de fósforo total (TP) nas amostras de sedimento do rio Atibaia é de 1139 mg/kg, com um desvio padrão médio de 156 mg/kg. A profundidade com maior valor de TP foi entre 84 e 94,5 cm, e seu valor foi de 1571 ± 220 mg/kg. O trecho com menor concentração de TP foi o de 31,5 a 42 cm, com valor de 551 ± 23 mg/kg. As concentrações de TP variaram significativamente entre as diferentes profundidades, conforme evidenciado pelo teste de Durbin-Conover, que identificou quatro grupos distintos (Tabela 2). O conjunto completo de resultados das concentrações das amostras para todas as frações de fósforo está no APÊNDICE 1.

Tabela 2 - Estatística descritiva e comparativa do fósforo total (TP)

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	n	Grupo de Durbin-Conover
1	0 - 10,5	1056	208	9	a, b, c
2	10,5 - 21,0	1193	115	9	b, c
3	21,0 - 31,5	803	105	9	a, b
4	31,5 - 42,0	551	23	6	a
5	42,0 - 52,5	1452	73	9	d
6	52,5 - 63,0	1366	47	7	c, d
7	63,0 - 73,5	1326	407	9	c, d
8	73,5 - 84,0	894	177	8	a, b
9	84,0 - 94,5	1571	220	8	d
10	94,5 - 105	1176	187	8	c, d

Nota. **n**: número de leituras por amostra

A concentração média de fósforo inorgânico (IP) nas amostras de sedimento do rio Atibaia é de 676 mg/kg, com um DP médio de 39 mg/kg. A profundidade com maior valor de IP foi entre 42 e 52,5 cm, e seu valor foi de 1195 ± 26 mg/kg. O trecho com menor concentração de IP foi de 21 a 31,5 cm, com valor de 418 ± 38 mg/kg. O teste de Durbin-Conover revelou diferenças estatísticas significativas nas concentrações de IP entre as profundidades, agrupando os dados em seis categorias. (Tabela 3).

A concentração média de fósforo orgânico (OP) nas amostras de sedimento do rio Atibaia é de 474 mg/kg, com um DP médio de 182 mg/kg. A profundidade com maior valor de OP foi entre 84 e 94,5 cm, e seu valor foi de 959 ± 242 mg/kg. O trecho com menor concentração de OP foi de 31,5 a 42 cm, com valor de 169 ± 195 mg/kg. A análise estatística,

utilizando o teste de Durbin-Conover, revelou diferenças significativas nas concentrações de OP entre as diferentes profundidades ($p < 0,05$). Os resultados indicam a presença de cinco grupos distintos (Tabela 4).

Tabela 3 - Estatística descritiva e comparativa do fósforo inorgânico (IP)

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	Grupo de Durbin-Conover	n
1	0 - 10,5	739	23	e	9
2	10,5 - 21,0	754	78	e	9
3	21,0 - 31,5	418	38	a	8
4	31,5 - 42,0	477	26	b	8
5	42,0 - 52,5	1195	26	f	9
6	52,5 - 63,0	906	113	e	9
7	63,0 - 73,5	595	13	c	7
8	73,5 - 84,0	429	19	a	8
9	84,0 - 94,5	614	29	c, d	9
10	94,5 - 105	637	21	d	8

Nota. **n**: número de leituras por amostra

Tabela 4 - Estatística descritiva e comparativa do fósforo orgânico (OP)

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	Grupo de Durbin-Conover	n
1	0 - 10,5	317	227	a, b, c, d	9
2	10,5 - 21,0	438	109	a, b, c, d	9
3	21,0 - 31,5	411	100	a, b, c	8
4	31,5 - 42,0	169	195	a	7
5	42,0 - 52,5	257	59	a, b	9
6	52,5 - 63,0	476	108	a, b, c, d	9
7	63,0 - 73,5	745	392	c, d, e	9
8	73,5 - 84,0	460	190	b, c, d, e	8
9	84,0 - 94,5	959	242	e	8
10	94,5 - 105	510	202	d, e	7

Nota. **n**: número de leituras por amostra

A distribuição das frações orgânica e inorgânica de fósforo no sedimento em diferentes profundidades pode ser exposta com base no conceito de frações relativas, tal que a soma das duas deve equivaler a 100%. Em oito das dez profundidades do testemunho a fração inorgânica foi maior que a orgânica (Figura 22). A maior porcentagem que a fração inorgânica representou do TP foi de 83%, e ocorreu na profundidade entre 42,0 e 52,5 cm. De

84,0 a 94,5 cm ocorreu o registro da maior fração de fósforo orgânico, equivalente a 60% do TP.

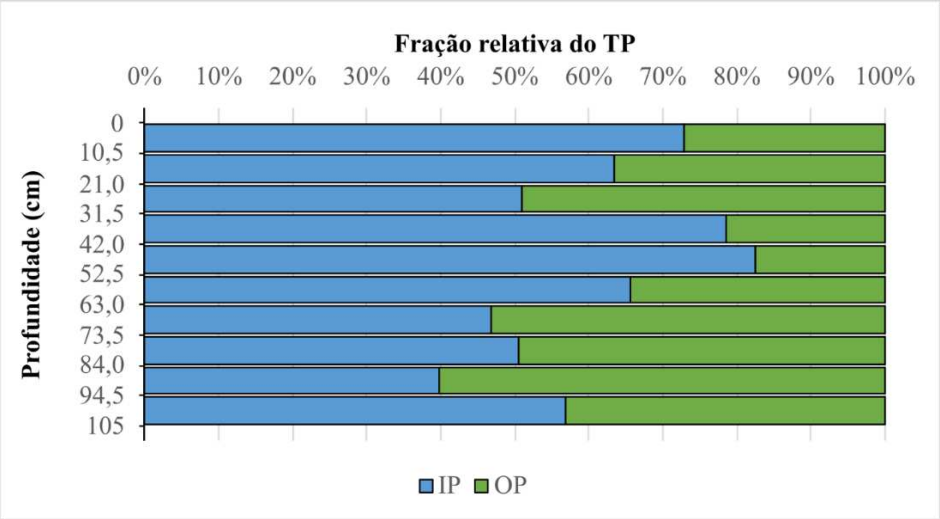


Figura 22 – Distribuição relativa de fósforo orgânico e inorgânico no fósforo total.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

A concentração média de fósforo solúvel em água (WSP) nas amostras estudadas é de 2,21 mg/kg, com um DP médio de 0,40 mg/kg. O trecho com o maior valor de WSP foi na profundidade entre 42 e 52,5 cm, e seu valor foi de 5,33 ± 0,51 mg/kg. O trecho com menor concentração de WSP foi de 10,5 a 21 cm, com valor de 0,02 ± 0,03 mg/kg. O teste não paramétrico de Durbin-Conover indicou que as concentrações de WSP variam significativamente ao longo do perfil de profundidade, agrupando as amostras em oito grupos distintos (Tabela 5).

Tabela 5 - Estatística descritiva e comparativa do fósforo solúvel em água (WSP)

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	Grupo de Durbin-Conover	n
1	0 - 10,5	4,01	1,02	g	9
2	10,5 - 21,0	0,02	0,03	a	8
3	21,0 - 31,5	1,12	0,14	c	9
4	31,5 - 42,0	0,18	0,21	b	9
5	42,0 - 52,5	5,33	0,51	h	9
6	52,5 - 63,0	1,78	0,73	d, e	9
7	63,0 - 73,5	1,58	0,36	e	9
8	73,5 - 84,0	1,33	0,25	d	9
9	84,0 - 94,5	2,88	0,21	f	9
10	94,5 - 105	3,92	0,55	g	9

Nota. **n**: número de leituras por amostra

A concentração média de fósforo prontamente dessorvível (RDP) nas amostras de sedimento do rio Atibaia é de 0,15 mg/kg, com um DP médio de 0,03 mg/kg. A profundidade com maior valor de RDP foi entre 0 e 10,5 cm, e seu valor foi de 0,27 ± 0,05 mg/kg. O trecho com menor concentração de RDP foi de 63,0 a 73,5 cm, com valor de 0,10 ± 0,01 mg/kg. Existem diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de RDP em diferentes profundidades, evidenciadas por quatro grupos no teste de Durbin-Conover (Tabela 6).

Tabela 6 - Estatística descritiva e comparativa do fósforo prontamente dessorvível (RDP)

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	Grupos de Durbin-Conover	n
1	0 - 10,5	0,27	0,05	d	9
2	10,5 - 21,0	0,13	0,05	a, b	9
3	21,0 - 31,5	0,13	0,01	a, b	9
4	31,5 - 42,0	0,13	0,02	a, b	9
5	42,0 - 52,5	0,25	0,01	c, d	8
6	52,5 - 63,0	0,14	0,03	b, c	8
7	63,0 - 73,5	0,10	0,01	a	9
8	73,5 - 84,0	0,11	0,03	a, b	9
9	84,0 - 94,5	0,12	0,02	a, b	9
10	94,5 - 105	0,13	0,03	a, b	9

Nota. **n**: número de leituras por amostra

A concentração média de fósforo disponível para algas (AAP) nas amostras analisadas é de 563 ± 18 mg/kg. A profundidade com maior valor de AAP foi entre 42 e 52,5 cm, e seu valor foi de 1054 ± 29 mg/kg. O trecho com menor concentração de AAP foi de 73,5 a 84 cm, com valor de 311 ± 11 mg/kg. As concentrações de AAP variaram significativamente entre as diferentes profundidades, conforme evidenciado pelo teste de Durbin-Conover, que identificou oito grupos distintos (Tabela 7).

Tabela 7 - Estatística descritiva e comparativa do fósforo disponível para algas (AAP)

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	Grupos de Durbin-Conover	n
1	0 - 10,5	596	26	f	9
2	10,5 - 21,0	618	22	g	9
3	21,0 - 31,5	346	8	b	9
4	31,5 - 42,0	418	16	c	9
5	42,0 - 52,5	1054	29	i	9
6	52,5 - 63,0	942	28	h	9

Continuação da Tabela 7

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	Grupos de Durbin-Conover	n
7	63,0 - 73,5	444	13	d	9
8	73,5 - 84,0	311	11	a	9
9	84,0 - 94,5	442	15	d	9
10	94,5 - 105	463	10	e	8

Nota. **n**: número de leituras por amostra

As frações de fósforo biodisponíveis (WSP, RDP e AAP) em diferentes profundidades podem ser expressas como porcentagens do fósforo total. Em cinco das dez seções analisadas, as frações biodisponíveis somaram mais de 50% do TP (Figura 23). A maior porcentagem de frações biodisponíveis em relação ao TP foi de 73%, observada na profundidade entre 42,0 e 52,5 cm. Já a menor porcentagem, de 29%, foi encontrada na profundidade de 84,0 a 94,5 cm. Entre as frações biodisponíveis, AAP se destacou por apresentar a maior significância, variando de 28% a 73% do TP. Em contrapartida, a soma das frações WSP e RDP atingiu um mínimo de 0,01% e um máximo de apenas 0,44% do TP.

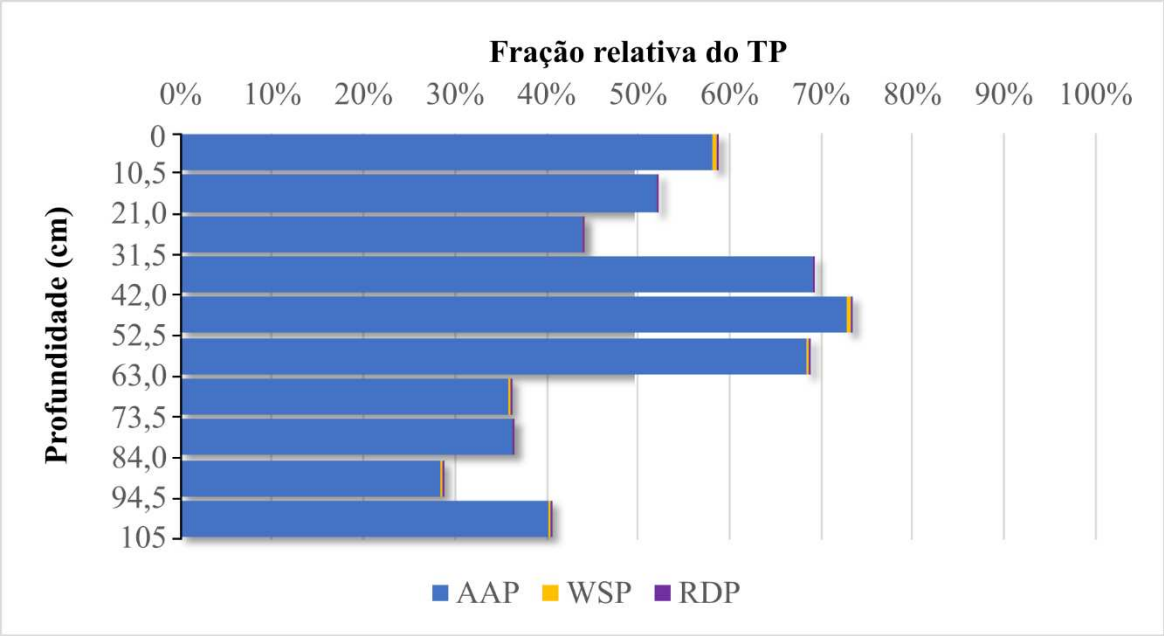


Figura 23 - Distribuição relativa de fósforo biodisponível no fósforo total.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

A concentração média de fósforo redox-sensível (DB) nas amostras analisadas é de 221 ± 15 mg/kg. O trecho com o maior valor de DB foi na profundidade entre 42 e 52,5 cm, e seu valor foi de 418 ± 25 mg/kg. O trecho com menor concentração de DB foi de 73,5 a 84,0 cm,

com valor de 121 ± 6 mg/kg. Os resultados do teste de Durbin-Conover indicam que as concentrações de DB variam de forma significativa com a profundidade, sendo possível identificar sete grupos com concentrações distintas (Tabela 8).

Tabela 8 - Estatística descritiva do fósforo redox-sensível (DB)

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração média (mg/kg)	Desvio-padrão (mg/kg)	Grupos de Durbin-Conover	n
1	0 - 10,5	281	11	e, f	9
2	10,5 - 21,0	196	13	d	9
3	21,0 - 31,5	165	12	c	9
4	31,5 - 42,0	201	6	d, e	8
5	42,0 - 52,5	418	25	a, b	9
6	52,5 - 63,0	399	36	g	9
7	63,0 - 73,5	158	27	f, g	9
8	73,5 - 84,0	121	6	b, c	9
9	84,0 - 94,5	128	7	c	9
10	94,5 - 105	141	8	a	9

Nota. **n**: número de leituras por amostra

A fração de fósforo redox-sensível (DB) em diferentes profundidades pode ser expressa pela porcentagem que representa do fósforo total. Em quatro dos dez trechos analisadas o DB representou mais de 25% do TP (Figura 24). A maior porcentagem de fósforo redox-sensível em relação ao TP foi de 35%, observada na profundidade entre 31,5 e 42,0 cm. Já a menor porcentagem, de 8%, foi encontrada na profundidade de 84,0 a 94,5 cm.

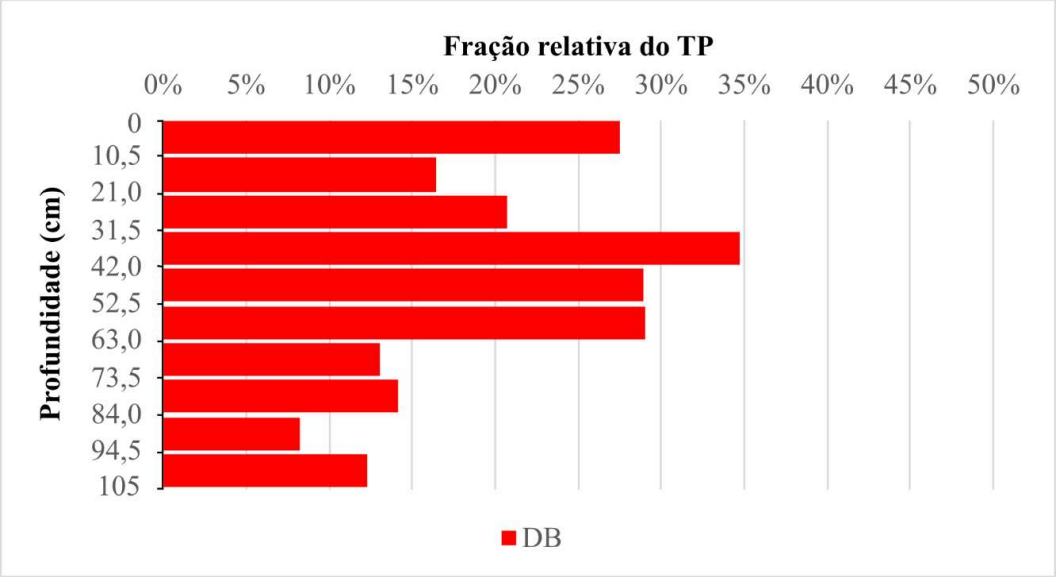


Figura 24 - Distribuição relativa de fósforo redox-sensível no fósforo total.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

5.2 Composição química total

Os resultados da análise de química total são apresentados na forma de concentração em massa/massa dos principais óxidos detectados nos sedimentos (Tabela 9). Esses resultados evidenciaram que em média 45% das amostras é composta por SiO_2, 20% por Al_2O_3, e 6% por Fe_2O_3, além de outros óxidos. A perda por ignição, uma medida da matéria orgânica volátil, representou em média 9,5% das amostras.

Tabela 9 – Composição química total via fluorescência de raios X

Amostra	Profundidade (cm)	Concentração mássica (%)													Perda por ignição (%)
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	ZrO_2	
1	0 - 10,5	0,5	1,0	6,3	16,1	1,4	0,2	1,4	0,4	0,5	0,0	0,1	4,0	0,1	7,8
2	10,5 - 21,0	1,9	1,3	27,9	51,5	1,6	0,3	2,3	0,6	1,1	0,0	0,1	6,8	0,1	11,7
3	21,0 - 31,5	1,7	0,9	17,3	62,3	1,6	0,2	2,3	0,5	0,8	0,1	0,1	3,9	0,1	5,6
4	31,5 - 42,0	1,4	0,9	16,8	64,3	1,7	0,3	2,4	0,5	0,8	0,0	0,1	3,7	0,1	4,7
5	42,0 - 52,5	1,4	1,0	22,5	49,3	1,8	0,3	2,4	0,6	1,0	0,0	0,1	7,3	0,1	10,5
6	52,5 - 63,0	0,9	1,0	7,8	16,1	1,6	0,3	1,3	0,3	0,5	0,0	0,1	5,4	0,1	10,0
7	63,0 - 73,5	1,1	1,0	23,4	50,0	1,5	0,2	2,4	0,5	1,0	0,0	0,1	6,6	0,1	10,8
8	73,5 - 84,0	0,9	0,7	20,7	55,6	1,5	0,2	2,4	0,5	0,9	0,0	0,1	5,2	0,1	8,2
9	84,0 - 94,5	0,7	1,1	27,6	44,0	1,4	0,2	2,1	0,6	1,2	0,0	0,2	8,4	0,1	13,0
10	94,5 - 105	0,6	0,8	24,0	43,3	1,5	0,2	2,1	0,6	1,1	0,0	0,1	7,9	0,1	12,3

5.3 Atributos dos sedimentos

O boletim técnico com os resultados dos parâmetros físico-químicos dos sedimentos está apresentado no ANEXO A. A concentração de matéria orgânica variou de 11 a 23 g/dm³ ao longo da coluna de sedimentos (conforme ilustrado na Figura 25a). O valor mínimo de 11 g/dm³ se repetiu nas profundidades de 21 a 31,5 cm e de 31,5 a 42 cm. Já o valor máximo de 23 g/dm³ ocorreu na profundidade de 10,5 a 21,0 cm. O pH variou de 5,0 a 6,1 entre as amostras analisadas (Figura 25b). A faixa de profundidade entre 0 e 10,5 cm apresentou os valores de pH mais baixos. Os maiores valores de pH foram observados na camada entre 84 e 94,5 cm de profundidade.

A capacidade de troca catiônica (CTC) teve o menor valor na profundidade de 31,5 a 42 cm, que foi igual a 51,2 mmolc/dm³ (Figura 25c). Entre 10,5 e 21 cm a CTC atingiu seu valor máximo: 90,8 mmolc/dm³. A saturação por bases (V) oscilou de 57 a 78% (Figura 25d). O menor valor, 57%, foi medido na profundidade de 0 a 10,5 cm. A medida máxima, igual a 78%, foi encontrada na maior profundidade: 94,5 a 105 cm.

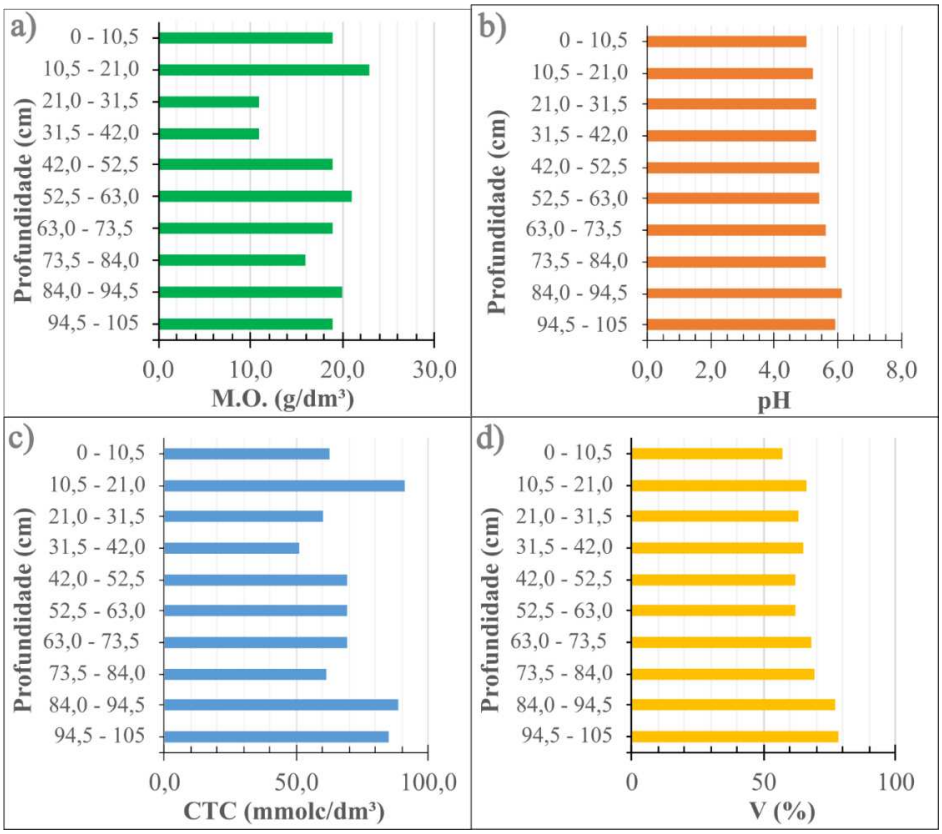


Figura 25 – Atributos químicos e físico-químicos dos sedimentos de acordo com a profundidade. a) Matéria orgânica. b) Potencial hidrogeniônico (pH). c) Capacidade de troca catiônica. d) Saturação por bases.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

A quantidade de ferro lábil (medido em miligramas por decímetro cúbico) presente em cada faixa de profundidade na coluna de sedimentos foi avaliada (Figura 26a). A menor concentração de ferro lábil foi registrada na profundidade de 31,5 a 42,0 cm, com 261 mg/dm³. A maior concentração de ferro lábil foi encontrada na profundidade de 42,0 a 52,5 cm, com 517 mg/dm³. Também foi medida a quantidade de manganês lábil nas amostras (Figura 26b). A menor concentração de manganês lábil foi registrada na profundidade de 31,5 a 42,0 cm, com 20,0 mg/dm³. A concentração máxima de manganês lábil foi encontrada na profundidade de 84,0 a 94,5 cm, com 77,8 mg/dm³. A concentração de fósforo lábil em diferentes profundidades da coluna de sedimentos foi avaliada (Figura 26c). A menor quantidade de fósforo lábil foi registrada na profundidade de 73,5 a 84,0 cm, com 56 mg/dm³. Por outro lado, a maior concentração de fósforo lábil foi encontrada na profundidade de 42,0 a 52,5 cm, com 125 mg/dm³.

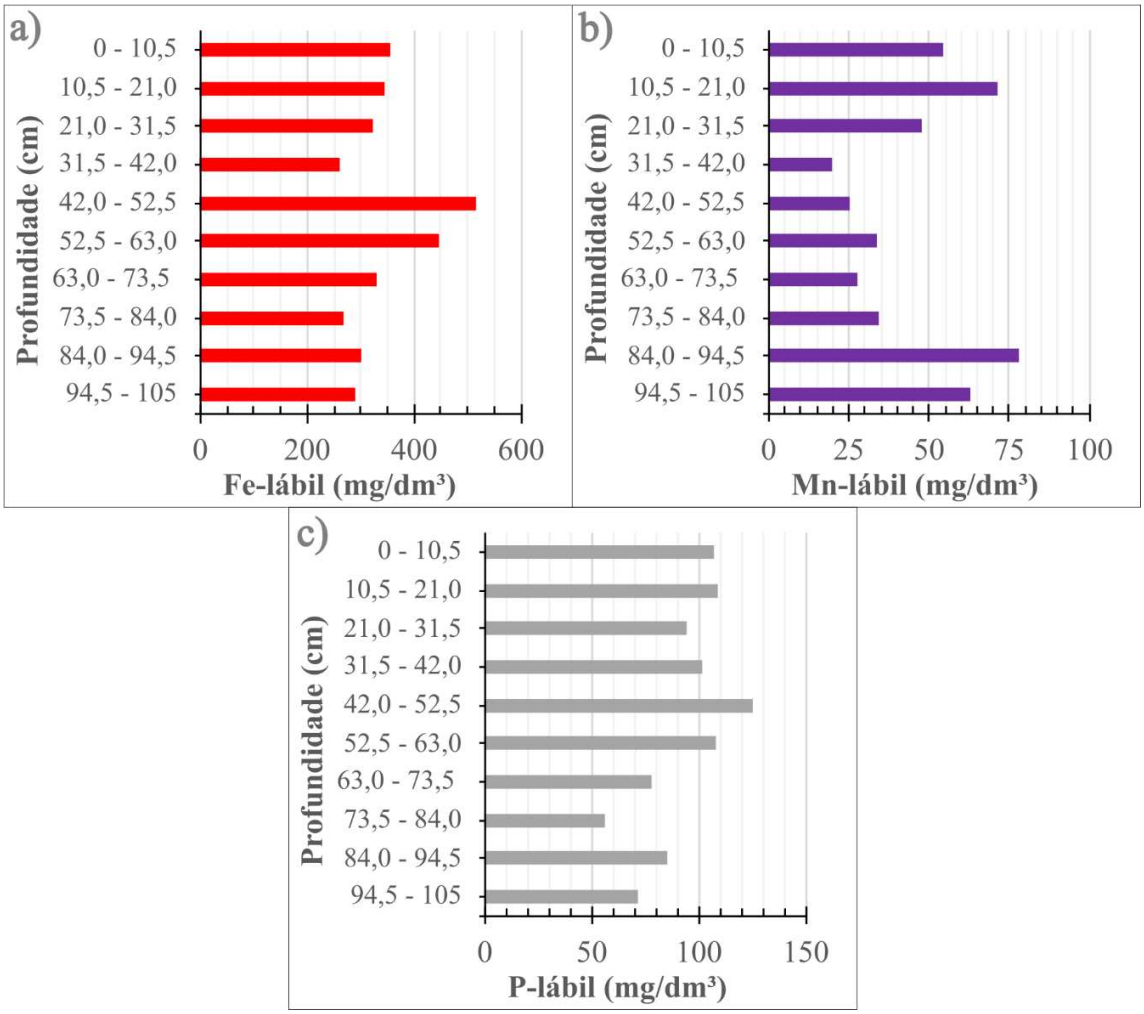


Figura 26 – Concentrações lábeis de elementos químicos selecionados nos sedimentos. a) Ferro lábil. b) Manganês lábil. c) Fósforo lábil.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

A análise de granulometria permitiu a identificação das porcentagens em volume de diferentes tamanhos de grãos nas amostras de sedimentos. Os resultados das frações granulométricas das amostras de acordo com a escala de Udden-Wentworth são apresentados no APÊNDICE 2. A textura dos sedimentos de acordo com as proporções de areia, silte e argila variou ao longo da profundidade. Apenas uma amostra foi categorizada como uma areia, e as outras se encaixaram em três grupos de siltes (Tabela 10).

Tabela 10 – Classificação por distribuição das frações granulométricas nas amostras

Amostra	**Profundidade (cm)**	**Fração em volume (%)**			**Classificação segundo** BLOTT; PYE, (2012)**.**
		Areia **62,50 - 500,00 µm**	**Silte** **4,00 - 62,50 µm**	**Argila** **< 4,00 µm**	
1	0 - 10,5	39,2	51,3	9,6	Silte arenoso ligeiramente argiloso
2	10,5 - 21,0	13,7	66,8	19,5	Silte ligeiramente arenoso e argiloso
3	21,0 - 31,5	37,1	49,7	13,3	Silte arenoso ligeiramente argiloso
4	31,5 - 42,0	52,4	39,5	7,9	Areia siltosa ligeiramente argilosa
5	42,0 - 52,5	28,2	59,1	12,7	Silte arenoso ligeiramente argiloso
6	52,5 - 63,0	22,2	62,1	15,7	Silte arenoso ligeiramente argiloso
7	63,0 - 73,5	28,5	55,9	15,6	Silte arenoso ligeiramente argiloso
8	73,5 - 84,0	32,9	53,4	13,6	Silte arenoso ligeiramente argiloso
9	84,0 - 94,5	5,4	66,8	28,0	Silte argiloso ligeiramente arenoso
10	94,5 - 105	6,7	68,0	25,3	Silte argiloso ligeiramente arenoso

A análise comparativa entre sedimentos finos (silte + argila) e grossos (areia), em relação à profundidade, permitiu identificar variações nos valores (Figura 27). A porcentagem de areia atingiu seu maior valor na profundidade de 31,5 a 42,0 cm, com um total de 52,4%. Já na profundidade de 84,0 a 94,5 cm, registrou-se a menor fração em volume de areia, correspondendo a 5,37%. Como as duas fases se complementam e somam 100%, as frações finas apresentam um comportamento espelhado ao das areias. Na profundidade de 31,5 a 42 cm, atingiram seu menor valor, correspondendo a 47,4%. Já na faixa de 84,0 a 94,5 cm, a soma das frações finas totalizou 94,8%.

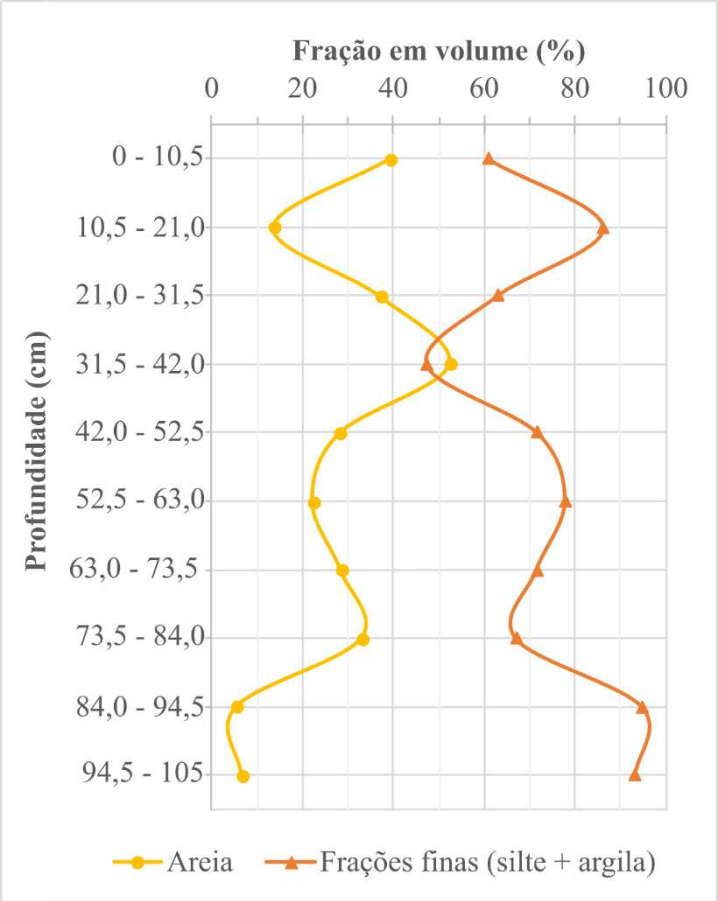


Figura 27 – Distribuição da fração em volume da areia com relação às frações finas.

Fonte: Confeccionado pelo autor.

5.4 Mineralogia

A análise por difração de raios X revelou que os sedimentos do rio Atibaia são compostos por quartzo - SiO_2, microclínio - $KAlSi_3O_8$, oligoclásio - $(Na_{0,8}Ca_{0,2})Al(Al_{0,2}Si_{0,8})Si_2O_8$, caulinita - $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, muscovita – $K(Al_{1,9},Fe^{3+}_{0,1})(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, biotita – $K(Fe^{2+}_{1,1},Mg_{0,9})(Fe^{3+}_{0,6},Mg_{0,4})[(Si,Al)Si_2O_{10}](OH)_2$, vermiculita - $Mg_{0,7}(Mg_{4,7},Fe_1,Al_{0,3})(Al_{2,6},Si_{5,4})O_{10}(OH)_2$, illita – $KAl_2Si_4O_{10}(OH)_2$, e goethita – $Fe^{3+}O(OH)$. A proporção relativa desses minerais varia de acordo com a profundidade na coluna de sedimentos analisada, como mostrado na Tabela 11. Os difratogramas analisados com as curvas observadas, calculadas e de diferença estão presentes no APÊNDICE 3.

O quartzo, o microclínio (um feldspato) e o oligoclásio (um plagioclásio) são componentes significativos em muitas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Esses minerais podem ter se originado do intemperismo e erosão das rochas granitoides ou metassedimentares das Províncias Mantiqueira e Tocantins. Juntos, eles compõem de 34,4%

(na profundidade de 94,5 a 105 cm) a 82,2% (na profundidade de 63,0 a 73,5 cm) das amostras.

Tabela 11 – Fração mineralógica dos sedimentos analisados

Amostra	Profundidade (cm)	Mineralogia (%)								
		Qz	**Mcc**	**Olc**	**Kln**	**Ms**	**Bt**	**Vrm**	**Ilt**	**Gth**
1	0 - 10,5	55,1	8,01	2,96	17,7	2,42	1,46	0,18	11,3	0,83
2	10,5 - 21,0	40,6	5,43	3,30	38,4	3,95	0,23	0,05	6,70	1,32
3	21,0 - 31,5	47,0	5,60	3,70	28,1	3,04	0,28	0,00	12,0	0,66
4	31,5 - 42,0	46,6	10,1	2,05	21,8	0,00	1,52	0,01	17,0	0,90
5	42,0 - 52,5	39,8	8,28	1,34	21,4	0,00	0,97	0,15	27,2	0,85
6	52,5 - 63,0	48,5	6,09	1,81	25,7	2,60	0,97	0,05	13,6	0,71
7	63,0 - 73,5	79,0	2,20	1,00	14,0	2,20	0,04	0,03	1,30	0,31
8	73,5 - 84,0	53,2	5,69	2,94	19,8	1,14	0,85	0,13	15,6	0,66
9	84,0 - 94,5	40,6	3,53	2,45	33,1	1,78	1,02	0,04	16,6	0,85
10	94,5 - 105	22,8	6,55	5,09	30,7	2,69	2,04	0,11	29,1	0,95

Nota. **Qtz:** quartzo. **Mc:** microclínio. **Olc:** oligoclásio. **Kln:** caolinita. **Ms:** muscovita.

Nota. **Bt:** biotita. **Vrm:** vermiculita. **Ill:** illita. **Gth:** goethita.

A caulinita, um filossilicato, é um constituinte primário das camadas de argila formadas pelo intemperismo e alteração química de rochas contendo feldspato. Sua ocorrência pode estar associada às rochas ricas em feldspatos, como os granitoides e rochas metassedimentares das Províncias Mantiqueira e Tocantins. A caulinita é um dos principais componentes dos sedimentos analisados, variando de 14% (na profundidade de 63,0 a 73,5 cm) a 38,4% (na profundidade de 10,5 a 21,0 cm).

A biotita e a muscovita são filossilicatos do grupo das micas, comuns em muitos tipos diferentes de rochas como minerais primários. Suas ocorrências na sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia podem estar associadas à erosão de rochas metassedimentares como os micaxistos, e de rochas granitoides como os hornblenda-biotita granitos. Nas amostras, as duas micas somadas valem aproximadamente entre 1 e 5% da mineralogia total.

A vermiculita é um filossilicato do grupo das esmectitas, e sua principal fonte na área de estudo deve ser o intemperismo químico sobre as biotitas. Os cristais de vermiculita carregados pelo rio Atibaia provavelmente tiveram suas origens nos solos produzidos sobre as rochas ricas em biotita, e a erosão sobre esses solos levou a vermiculita aos sedimentos do rio Atibaia. Essa fase mineral corresponde a, em média, apenas 0,1% das frações encontradas.

A illita é um filossilicato do grupo dos argilominerais, e é encontrada em uma ampla variedade de ambientes. Ela pode ser formada por intemperismo de muscovita ou de feldspatos potássicos, ou da recristalização de esmectitas. Portanto, o intemperismo sobre as rochas das Províncias Mantiqueira e Tocantins podem contribuir para o conteúdo de illita nos sedimentos do rio Atibaia. Sua ocorrência variou de 1,3% na profundidade de 63,0 a 73,5 cm até 29,1% na profundidade de 94,5 a 105 cm, e o valor médio foi de 15%. A goethita é um oxi-hidróxido de ferro, que pode estar presente nos sedimentos como um produto de intemperismo e alteração de outros minerais ricos em ferro. Na área de estudo, os principais minerais primários de ferro são a as micas (muscovita e biotita) cujo intemperismo pode liberar o ferro em solução para precipitar a goethita. Outra opção de fonte de ferro é a magnetita (um mineral acessório comum nas rochas granitoides da Província Tocantins), e a pirita, que pode estar presente nas rochas metassedimentares da Província Mantiqueira. A goethita representa, em média, 0,8% da composição mineralógica dos sedimentos analisados.

6 DISCUSSÃO

6.1 Análise dos fatores influenciadores no comportamento do fósforo

O fósforo presente nas amostras de sedimentos do rio Atibaia deve estar adsorvida aos minerais ou na forma de matéria orgânica, pois não foram encontradas quantidades mensuráveis de minerais fosfatados na coluna de sedimentos. A matriz de correlação de Pearson entre as fases minerais medidas e as frações de fósforo analisadas revelou apenas três correlações estatisticamente significativas (Tabela 12). Dentre elas, existem correlações positivas entre a vermiculita e o WSP, e entre a vermiculita e o RDP. Essas correlações possuem fundamentação teórica, pois a vermiculita possui elevada capacidade de adsorver íons por conta de sítios de carga constante e elevadas áreas superficiais reativas (JOHNSTON; TOMBÁCZ, 2002). Além disso, sugere-se que o fósforo ligado à vermiculita faz parte das frações WSP e RDP, ou seja, pode ser facilmente dissolvido nas condições registradas no rio Atibaia. Isso pode significar que o fósforo ligado à vermiculita não necessita de condições extremas de pH para ser dissolvido e liberado no ambiente. No entanto, esse fósforo está em pequena concentração na coluna de sedimentos, pois a soma do WSP e RDP representa uma pequena fração do fósforo total, mantendo-se abaixo de 0,5%.

Tabela 12 – Coeficientes de Pearson entre as frações minerais e as extrações de fósforo

	TP	**IP**	**OP**	**WSP**	**RDP**	**AAP**	**DB**
Qz	-0,046	-0,198	0,176	-0,287	-0,104	-0,161	-0,043
Mcc	-0,523	0,223	-0,886 ***	0,166	0,542	0,284	0,444
Olc	-0,280	-0,375	-0,053	0,016	-0,128	-0,424	-0,465
Kln	0,193	0,011	0,220	-0,202	-0,277	-0,008	-0,197
Ms	0,161	-0,149	0,311	-0,267	-0,243	-0,146	-0,231
Bt	-0,142	0,075	-0,276	0,470	0,315	0,052	0,090
Vrm	0,190	0,445	-0,277	0,723 *	0,736 *	0,332	0,337
Ilt	0,075	0,326	-0,263	0,623	0,297	0,274	0,219
Gth	-0,028	0,236	-0,295	-0,052	0,184	0,189	0,067

Nota. *: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$.

Nota. **Qtz:** quartzo. **Mc:** microclínio. **Olc:** oligoclásio. **Kln:** caolinita. **Ms:** muscovita.

Nota. **Bt:** biotita. **Vrm:** vermiculita. **Ill:** illita. **Gth:** goethita.

Foi identificada uma correlação forte negativa entre o microclínio e o OP. Este caso específico não parece ser do tipo causa-efeito, pois o microclínio é um tectossilicato e não tem carga superficial livre capaz de adsorver íons em quantidades significativas.

Entre os parâmetros físico-químicos, apenas alguns apresentaram correlação com o fracionamento do fósforo nos sedimentos do rio Atibaia. A matriz de correlação de Pearson revelou 12 correlações estatisticamente significativas entre esses parâmetros e as extrações de fósforo (Tabela 13). O teor de matéria orgânica apresentou uma moderada correlação positiva com o TP, mas não especificamente com o OP.

Tabela 13 – Coeficientes de Pearson entre os atributos químicos e as extrações de fósforo

	MO	**pH**	**CTC**	**V**	**Fe-lábil**	**Mn-lábil**	**P-lábil**
TP	0,811 **	0,452	0,697 *	0,266	0,557	0,338	0,161
IP	0,597	-0,175	0,255	-0,326	0,931 ***	-0,111	0,714 *
OP	0,401	0,753 *	0,600	0,655 *	-0,228	0,501	-0,479
WSP	0,297	0,202	0,158	0,023	0,519	0,066	0,197
RDP	0,156	-0,496	-0,180	-0,600	0,599	-0,071	0,633 *
AAP	0,504	-0,267	0,119	-0,437	0,953 ***	-0,228	0,760 *
DB	0,272	-0,460	-0,183	-0,653 *	0,916 ***	-0,402	0,797 **

Nota. *: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$.

Nota. **MO**: matéria orgânica; **pH**: potencial hidrogeniônico; **CTC**: capacidade de troca catiônica.

Nota. **V**: saturação por bases; **Fe-lábil**: ferro lábil; **Mn-lábil**: manganês lábil; **P-lábil**: fósforo lábil.

Observa-se uma correlação positiva entre o pH e o fósforo orgânico (OP) nos sedimentos analisados. A mobilização do fósforo nesse ambiente depende de diversos fatores, mas é possível explicar a variação positiva do OP com o aumento do pH. Na faixa de pH observada nos sedimentos o aumento do pH pode provocar a dissolução do fósforo previamente retido nos óxidos e hidróxidos de ferro, resultando em sua presença nas águas intersticiais (KOSKI-VÄHÄLÄ; HARTIKAINEN; TALLBERG, 2001). O fósforo solubilizado participa de reações de ligação com partículas orgânicas e matéria orgânica dissolvida, consequentemente aumentando a fração de OP.

A capacidade de troca catiônica nos sedimentos do rio Atibaia apresentou uma correlação positiva com o TP. No entanto, essa correlação não foi observada com frações específicas do fósforo. Quando comparada a outros parâmetros, a CTC demonstrou correlações positivas com o teor de silte, argila, perda por ignição e fração de caulinita. A CTC apresenta relação direta com a matéria orgânica volátil, que é mais presente nos sedimentos ricos em minerais secundários e com textura mais fina, pois há mais sítios de atração eletrostática para realizar a substituição de cátions (MCBRIDE, 1994). Fosfatos ácidos e polifosfatos conectados a estruturas de carbono orgânico apresentam elevada CTC (LYSENKO et al., 2012). A relação da CTC com as frações específicas de fósforo foi destacada por meio do parâmetro de saturação da CTC por bases (V), que exibiu correlações

positiva com o OP e negativa com o DB. As profundidades com elevado V são as que possuem maior contribuição orgânica, e, portanto, apresentam mais OP.

Entre os micronutrientes metálicos, o ferro lábil teve três correlações positivas com o IP, o AAP e o DB. Os sedimentos do rio Atibaia possuem minerais primários e secundários que podem liberar ferro em solução para formar compostos como óxidos e hidróxidos de ferro, que adsorvem o fosfato (WILSON et al., 2022), aumentando a porcentagem relativa desses compostos no IP. Compostos de fósforo ligados ao ferro nos sedimentos são um estoque de fósforo mais lábil (DJODJIC et al., 2023). A correlação positiva do AAP com o ferro lábil sugere que a dinâmica do ferro nos sedimentos pode estar influenciando a disponibilidade de fósforo para algas. O manganês lábil não teve correlações significativas com as frações extraídas, apesar de constituir uma parcela do DB (PSENNER; PUCSKO; SAGER, 1984). Isso indica que são os óxidos e hidróxidos de ferro que controlam o comportamento do fósforo redox-sensível nas amostras de sedimentos do rio Atibaia.

O fósforo lábil teve uma correlação moderada positiva com o DB, e três correlações fracas positivas com o IP, o RDP e o AAP. Essas relações podem indicar que a fração lábil do fósforo nos sedimentos está distribuída entre essas diferentes formas (SAHA et al., 2022). Além disso, essa associação sugere que o fósforo lábil pode contribuir para o carregamento interno de fósforo no rio Atibaia, mesmo representando em média apenas 8,6 ± 3% do TP (SAHA et al., 2022).

A matriz de correlação de Pearson foi utilizada para investigar as relações entre a composição química total e as extrações de fósforo (conforme detalhado no APÊNDICE 4). Foram identificadas 12 correlações estatisticamente significativas. Entre elas, destaca-se a forte correlação positiva entre o teor de fósforo total (TP) e a perda por ignição (LOI). A associação entre a LOI e a capacidade de retenção de fósforo pode ser explicada, em parte, pela presença de compostos como os organofosfatos, embora outros fatores, como a mineralogia e a textura do solo, também possam influenciar essa relação (IKHAJIAGBE et al., 2020; SHINOHARA et al., 2012). O fósforo orgânico de modo geral é considerado lábil quando em partículas em suspensão pois a decomposição da MO através de atividade microbiana pode liberar o íon ortofosfato na água (SHINOHARA et al., 2012). No entanto, o fósforo orgânico não é considerado biodisponível após a sedimentação, pois as moléculas orgânicas são relativamente estáveis e dependem de distúrbios externos para que sejam degradadas (LIU et al., 2024).

As correlações negativas entre o Cr_2O_3 e o TP, o IP e o AAP são relevantes pois o cromo é um dos poluentes mais perigosos em sistemas aquáticos. Em corpos d'água, o cromo

pode ser encontrado em dois principais estados de oxidação. Seu estado oxidado (+6) é reconhecido como sendo mais solúvel e tóxico, e no estado reduzido (+3) ele forma compostos menos tóxicos para os organismos vivos (PUSHKAR et al., 2021). A presença de teores maiores de fósforo inorgânico nos sedimentos pode significar condições mais oxidantes, que consequentemente aumentam a mobilidade do cromo através da formação de complexos solúveis do Cr^{6+} (CHEUNG; GU, 2007). Fatores como a composição química da água e a atividade microbiana podem influenciar a formação e a mobilidade desses complexos (MA et al., 2020; QIAN et al., 2013). Esses complexos podem ser transportados pela água para outros locais, diminuindo o aprisionamento de cromo oxidado nos sedimentos depositados.

No caso da investigação das correlações minerais, o microclínio é um mineral primário e está mais presente nas frações de areias (MCBRIDE, 1994). Isso se observa na correlação negativa da fração de microclínio com o teor de argila medido nos sedimentos do rio Atibaia. Amostras com maior teor de argila apresentaram maiores teores de matéria orgânica e perda por ignição, o que pode ser atribuído à maior capacidade de adsorção de matéria orgânica pelas superfícies dos argilominerais e à presença de compostos voláteis intercamadas. Como a matéria orgânica volátil está mais presente nas profundidades em que houve maior deposição de grãos de silte e argila, há maior teor de fósforo orgânico nos níveis com menor razão de microclínio.

Há evidências de que as medidas restritivas de circulação impactaram a qualidade da água do rio Atibaia, assim como ocorreu em outras regiões do mundo (MOUSAZADEH et al., 2021). Durante o período da pandemia, o índice de qualidade da água (IQA) apresentou uma mudança de tendência. Em março de 2020, quando foi declarado o estado de emergência, a tendência de evolução do IQA passou de negativa para positiva (Figura 28). Antes disso, de janeiro de 2019 a fevereiro de 2020, o IQA tinha uma média de 57 ± 7 na estação de captação de água da SANASA em Campinas (Figura 29). Durante o período de restrições, que se estendeu de março de 2020 a agosto de 2021, esse valor aumentou para 61 ± 5,7, indicando uma melhoria na média e no desvio-padrão. Após o afrouxamento das restrições de circulação, o IQA mudou para 63 ± 7,6. Apesar de o valor médio ser mais elevado que nos períodos anteriores, o desvio-padrão mais elevado e a presença de *outliers* indicam menor estabilidade na qualidade da água após o fim das restrições. Uma possível hipótese é que o retorno das atividades econômicas e da circulação de pessoas e bens de consumo causou uma piora nos parâmetros relacionados à qualidade da água no rio Atibaia.

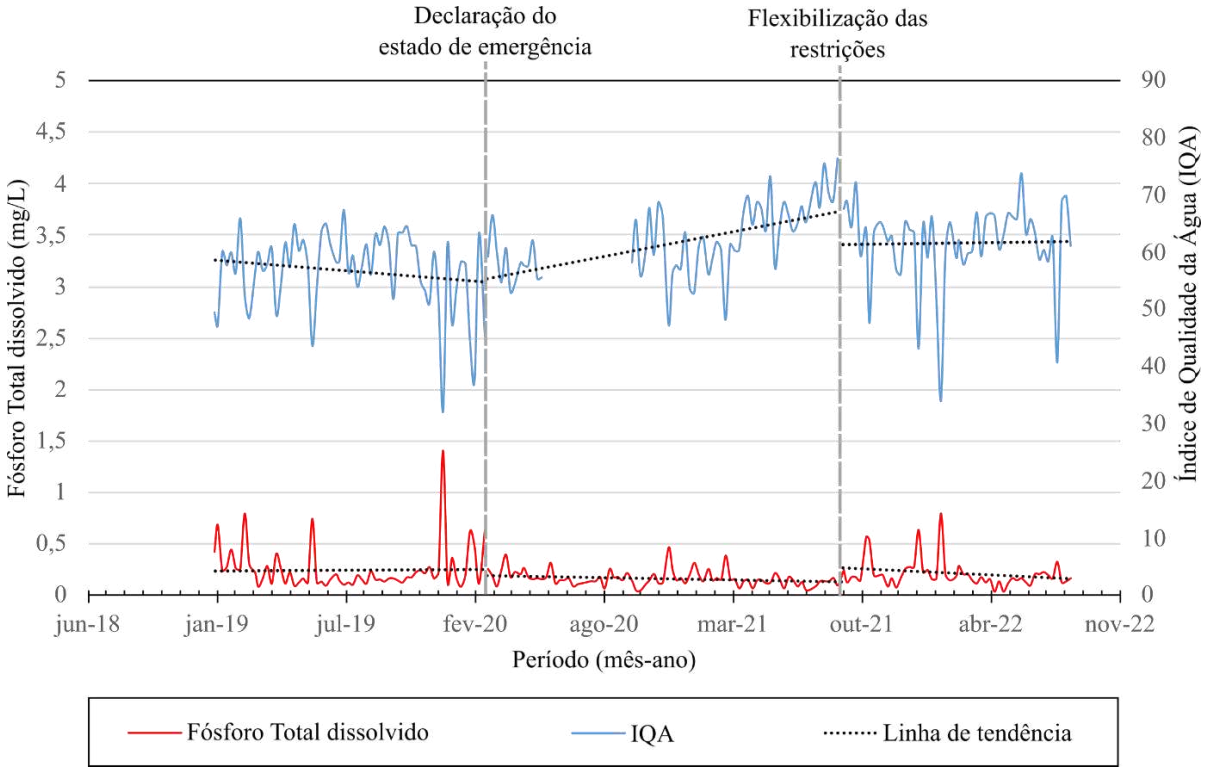


Figura 28 – Fósforo total dissolvido e Índice de Qualidade de Água do rio Atibaia na estação de captação da SANASA Campinas, entre janeiro de 2019 e agosto de 2022.

Fonte: Adaptado de SANASA, (2024).

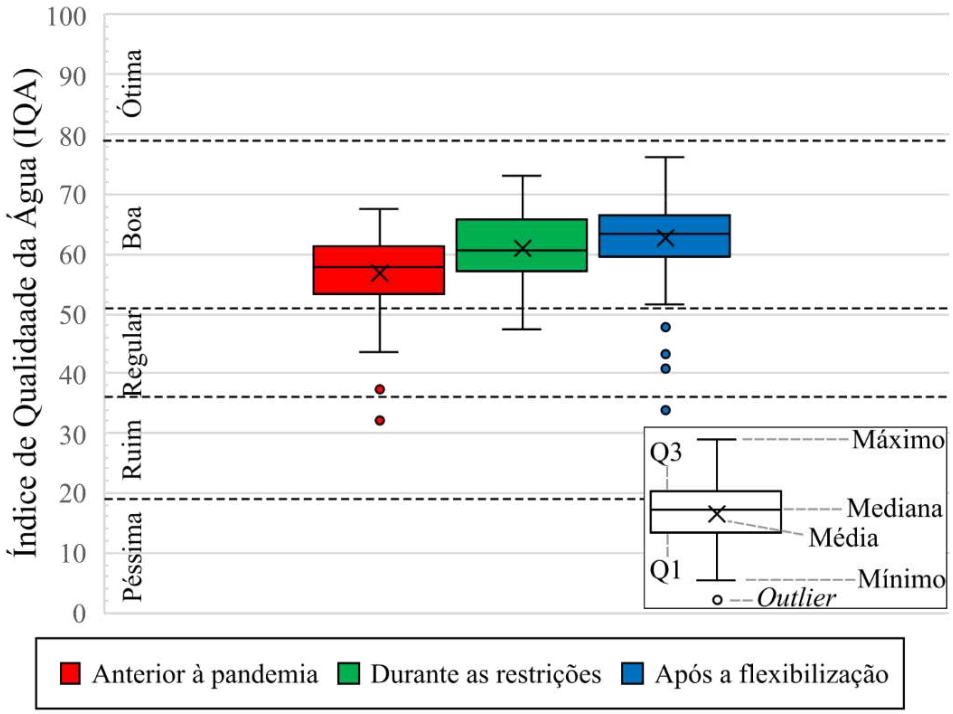


Figura 29 – Gráfico *boxplot* dos Índices de Qualidade da Água da estação de captação de água do rio Atibaia em Campinas entre janeiro de 2019 e agosto de 2022, com marcações dos limites das classes determinadas pela CETESB.

Fonte: Adaptado de SANASA, (2024).

Dentre os parâmetros que compõem o cálculo do Índice de Qualidade da Água (IQA), o fósforo total dissolvido (FTd) também apresentou valores mais baixos durante o período das medidas restritivas (Figura 30). Antes da pandemia, o FTd tinha uma média de 0,25 ± 0,22 mg/L, com destaque para o maior registro atípico da série de dados, equivalente a 1,4 mg/L. Durante o período de restrições de circulação, o valor do FTd foi de 0,17 ± 0,08 mg/L, com o menor pico máximo registrado, igual a 0,47 mg/L. Após a flexibilização das medidas de emergência, a média subiu para 0,21 ± 0,14 mg/L. Uma hipótese que pode explicar esse fenômeno é que as principais fontes de fósforo antropogênico na sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia foram reduzidas devido à desaceleração das atividades econômicas.

Além disso, outros parâmetros de qualidade do rio podem ter melhorado durante a pandemia, afetando as condições químicas e físico-químicas e favorecendo a retenção do fósforo nos sedimentos. Os gráficos também indicam que as fontes de fósforo retornaram a níveis semelhantes aos anteriores à pandemia após a flexibilização das medidas restritivas. Nos três cenários estudados, a maioria das leituras de FTd ficou acima do limite estabelecido para o rio Atibaia, que é classificado como um manancial de água doce de classe 2. O limite para essa classe, em ambiente lótico, é de 0,1 mg/L (CONAMA, 2005).

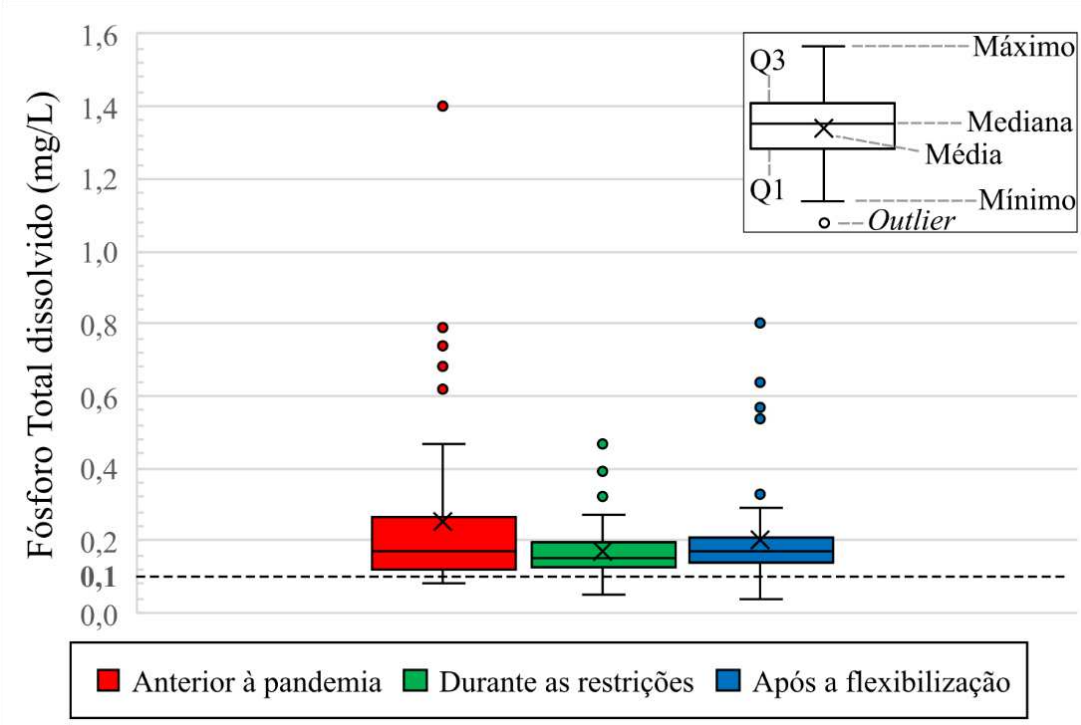


Figura 30 - Gráfico *boxplot* do Fósforo Total dissolvido na estação de captação de água do rio Atibaia em Campinas entre janeiro de 2019 e agosto de 2022, com marcação do limite máximo da resolução CONAMA n° 357/2005.

Fonte: Adaptado de SANASA, (2024).

A suposição de que há uma correlação entre o fósforo total dissolvido e o fósforo retido nos sedimentos do rio Atibaia foi avaliada por meio de representação gráfica (Figura 31). Durante o período de agosto de 2020 a agosto de 2022, observou-se uma tendência linear negativa para o fósforo nos sedimentos, enquanto a tendência para o fósforo dissolvido na água foi positiva. Apesar da diferença na resolução dos dados, é possível notar uma simetria refletida entre os padrões das duas curvas, indicando que esses dois parâmetros são inversamente correlacionados. Pode existir uma relação de causa e efeito entre eles, já que a quantidade de fósforo dissolvido diminui quando este é retido nos sedimentos, e vice-versa.

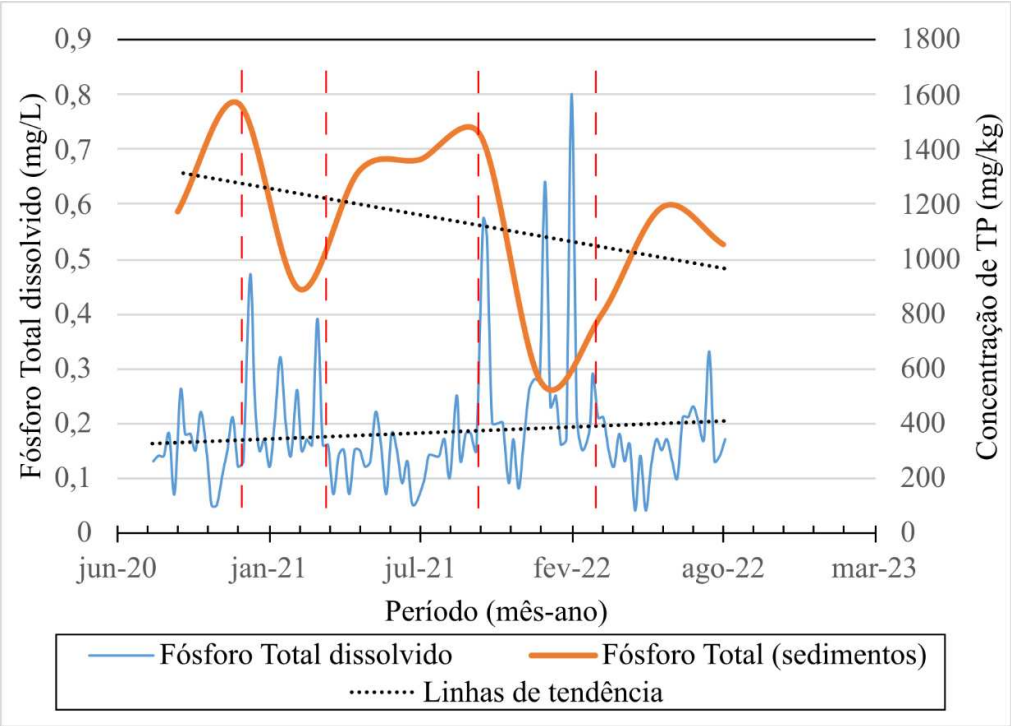


Figura 31 – Curvas do fósforo total dissolvido e da concentração de TP pelo tempo nos sedimentos do rio Atibaia na estação de captação de água da SANASA em Campinas.

Fonte: Dados de fósforo total dissolvido obtidos de SANASA, (2024)

A coluna de sedimentos coletados foi medida com uma altura de 1,05 m. A taxa de sedimentação foi igual a 0,144 cm/dia, caso ela tenha sido homogênea ao longo dos dois anos de deposição. No entanto, a taxa de acumulação de sedimentos pode variar devido às características climáticas como os períodos com chuvas mais intensas (SUN et al., 2019; XU, 2000), ou diminuir caso práticas de uso da terra mais sustentáveis sejam utilizadas (SOHOULANDE DJEBOU, 2018; ZHU et al., 2013). O regime de chuvas na sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia mostrou uma concentração das precipitações no período de dezembro a fevereiro, por conta das características fisiográficas da região (PCJ BASIN,

2020). Os picos observados no fósforo dissolvido e, consequentemente, os vales observados no TP podem ter sido controlados pelas chuvas. Tanto por conta da quantidade quanto pela natureza dos sedimentos sendo carregados pelo rio Atibaia em maiores ou menores vazões. Para determinar a heterogeneidade da taxa de sedimentação de forma robusta seria necessário obter medidas de comprimento, massa ou volume fracionadas ao longo do tempo ou realizar datação da coluna de sedimentos (TIPPER, 2016).

6.2 Potencial de eutrofização do rio Atibaia

A concentração de fósforo nos sedimentos do rio Atibaia pode ser avaliada com base no Critério de Qualidade do Sedimento (CQS) da CETESB. No CQS, há três classes de qualidade para o fósforo: valores inferiores a 750 mg/kg são considerados bons, pois estão próximos a concentrações naturais; valores entre 750 e 1.500 mg/kg são considerados ruins, indicando a existência de processos de enriquecimento desse macronutriente; e valores superiores a 1.500 mg/kg são classificados como péssimos, representando elevado impacto ambiental pelo risco de eutrofização (CETESB, 2021). As amostras de sedimentos coletadas na estação de captação de água da SANASA em Campinas revelam uma predominância da classificação “Ruim” (Tabela 14). Foi identificada uma amostra com classificação “Boa” na profundidade de 31,5 a 42 cm. E, foi observada uma amostra com classificação “Péssima” na profundidade de 84 a 94,5 cm. Portanto, a concentração de fósforo nos sedimentos do rio Atibaia ao longo do período de agosto de 2020 a agosto de 2022 foi predominantemente um fator de risco para a eutrofização.

Tabela 14 – Classificação dos sedimentos do rio Atibaia segundo o CQS (CETESB)

Profundidade (cm)	TP (mg/kg)	Classificação CQS
0 - 10,5	1056	Ruim
10,5 - 21,0	1193	Ruim
21,0 - 31,5	803	Ruim
31,5 - 42,0	551	Boa
42,0 - 52,5	1452	Ruim
52,5 - 63,0	1366	Ruim
63,0 - 73,5	1326	Ruim
73,5 - 84,0	894	Ruim
84,0 - 94,5	1571	Péssima
94,5 - 105	1176	Ruim

Nos relatórios anuais mais recentes da CETESB, a versão de 2022 trouxe dados sobre a concentração de fósforo nos sedimentos do rio Atibaia. Foi divulgado o valor de 196 mg/kg, significativamente inferior à média observada neste estudo. A coleta da amostra ocorreu em junho de 2022 (CETESB, 2023). Essa amostra foi coletada no leito principal do rio Atibaia, próximo à estação de captação da SANASA em Campinas. Um aspecto que se sobressaiu foi o alto teor de areia na amostra: 98,19%. Este valor é consideravelmente superior aos encontrados na coluna de sedimentos analisada neste trabalho. Uma possível explicação para essa diferença é que, no leito principal do rio Atibaia, predomina a deposição de grãos na fração areia por conta da energia de fluxo (SUN; ZHENG; SUN, 2021). Nessas frações granulométricas há maiores teores de minerais primários, como o quartzo e os feldspatos, que são menos capazes de reter o fósforo por adsorção. Quando a água adentra no tanque desarenador da estação de captação, a velocidade do fluxo é reduzida, o que permite a deposição dos grãos finos (como silte e argila). Esses possuem maior conteúdo de minerais secundários como a vermiculita e a goethita, que têm maior conteúdo de fósforo adsorvido (SØNDERGAARD; JENSEN; JEPPESEN, 2001).

Em condições de represamento, a velocidade de fluxo diminui, tornando a interface do leito do rio com a água menos oxidante. Nestas condições mais redutoras, o fósforo inorgânico tende a ser liberado da fase particulada e se dissolver (CHRISTOPHORIDIS; FYTIANOS, 2006). Conforme observado na coluna de sedimentos do rio Atibaia, o fósforo disponível para as algas e o fósforo redox-sensível são duas frações biodisponíveis que representam um relevante estoque capaz de ser solubilizado neste cenário. O fósforo solúvel em água e o fósforo prontamente dessorvível apresentaram concentrações muito baixas nos sedimentos, menores do que as encontradas na literatura (ZHOU; GIBSON; ZHU, 2001). Uma hipótese é que nas condições de fluxo reduzido observadas no tanque desarenador, o WSP e o RDP são as primeiras frações a serem liberadas na interface sedimento-água, e a constituírem o fósforo dissolvido.

As algas e plantas em corpos de água doce obtêm o fósforo necessário a partir do ortofosfato em sua forma iônica, ou seja, dissolvido na água (NADEEM et al., 2022). As funções metabólicas desses organismos induzem mudanças físico-químicas na água devido à atividade fotossintética. Dentre essas variações, ocorre o aumento do pH da água, que estava na faixa de 5 a 6 na interface com os sedimentos, para valores mais próximos de 10. Na faixa de pH mais alcalino, o fósforo orgânico é liberado com mais facilidade (KIM; CHOI; STENSTROM, 2003). Isso contribui para a disponibilização desse nutriente, permitindo que mais cianobactérias se desenvolvam, elevando o pH para níveis ultra alcalinos, e acelerem o

ciclo de liberação do fósforo (XU et al., 2015). A repetição desse ciclo em leva à floração de algas, e resulta na eutrofização do corpo hídrico.

Fenômenos climáticos extremos nas últimas décadas levantam a hipótese de que as mudanças climáticas globais podem alterar os regimes pluviométricos e de temperatura (CAI et al., 2020; TORRES et al., 2022). Isso significa que novos cenários de secas extremas como a que ocorreu entre 2014 e 2015 na região sudeste do Brasil podem se repetir em um intervalo de tempo menor que o esperado. Isso é alarmante pois a partição de elementos entre sedimentos e águas superficiais durante períodos secos pode potencialmente contribuir para aumentar a concentração de poluentes nos corpos hídricos. Em vista do recente caso das chuvas extremas no estado do Rio Grande do Sul, atualmente chamado de o maior desastre natural do Brasil (ROGERO, 2024), também é importante avaliar os impactos das mudanças climáticas durante os períodos mais úmidos. Os eventos de chuvas extremas podem causar erosão acelerada de planícies de inundação e áreas vizinhas, carregando sedimentos para os corpos hídricos que podem aumentar o estoque de poluentes por muitos anos (LUCAS et al., 2023).

Para reduzir o impacto do fósforo na sub-bacia hidrográfica do rio Atibaia, são necessárias medidas de controle das fontes pontuais e difusas desse nutriente para os corpos hídricos (SØNDERGAARD; JENSEN; JEPPESEN, 2001). Como foi detectado que os sedimentos do rio Atibaia representam um estoque de consideráveis quantidades de fósforo, também pode ser importante remover esses sedimentos do leito do rio e de seus tributários (LIU et al., 2024), e estudar um destino apropriado para esse material. Uma forma de estudar a viabilidade desse processo pode ser pelo monitoramento e controle da qualidade da água de forma a precipitar ou adsorver o fósforo aos sedimentos e mantê-lo na fase particulada (SØNDERGAARD; BJERRING; JEPPESEN, 2013). Um sistema de análise eficiente deve considerar as transferências e transformações hidro-biogeoquímicas, as condições climáticas e a vulnerabilidade ecológica dos sistemas receptores para determinar o risco e a resiliência dos corpos d'água (LE MOAL et al., 2019).

7 CONCLUSÃO

A composição dos sedimentos do rio Atibaia exerce influência significativa sobre as concentrações e a dinâmica do fósforo no rio Atibaia. A presença de minerais secundários, como argilominerais e óxidos de ferro, nas frações finas dos sedimentos, promove uma maior retenção de fósforo. A capacidade de troca catiônica e a saturação por bases também se mostraram importantes na retenção de fósforo, com o fósforo orgânico correlacionando-se positivamente com elas. O fósforo disponível para algas representa um estoque considerável deste nutriente nos sedimentos, podendo contribuir para a eutrofização em condições favoráveis. A fração redox-sensível também se mostrou relevante, podendo ser liberada para a coluna d'água em condições de redução, como em cenários de represamento, intensificando o processo de eutrofização.

A mineralogia e a granulometria dos sedimentos influenciam diretamente a capacidade de retenção de fósforo. Minerais primários, como quartzo e microclínio, ocorrem nas fases mais grossas (areias) e apresentam menor capacidade de retenção. Minerais secundários, como argilominerais e óxidos de ferro, estão mais vinculados às granulações mais finas, e retêm maiores quantidades de fósforo.

Os resultados deste estudo indicam que os sedimentos do rio Atibaia representam uma fonte potencial de carregamento interno de fósforo, capaz de intensificar processos de eutrofização, especialmente em condições de represamento ou aumento da atividade fotossintética. A gestão da qualidade da água do rio Atibaia deve considerar não apenas as fontes externas de fósforo, mas também o papel dos sedimentos como reservatório deste nutriente.

Durante as medidas restritivas da pandemia da COVID-19, houve uma melhoria no Índice de Qualidade da Água e nas concentrações de fósforo nos sedimentos e na água. As mudanças nas atividades econômicas e comportamentais estão relacionadas com melhorias em parâmetros ambientais, à semelhança de outros casos descritos na literatura.

Os resultados desta pesquisa abrem novas perspectivas para estudos futuros sobre a dinâmica do fósforo em sistemas aquáticos, com o objetivo de desenvolver modelos mais precisos para prever as respostas dos ecossistemas a diferentes cenários de alteração ambiental.

8 REFERÊNCIAS

ADISA, I. O. et al. Recent advances in nano-enabled fertilizers and pesticides: a critical review of mechanisms of action. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 7, p. 2002–2030, 2019.

AEROCAMP. **2014 Ortofotos PMC**. **Metadados Geoespaciais.** Campinas SEPLURB / DIDC / CSGBCA, 2014. Disponível em: <https://informacao-didc.campinas.sp.gov.br/metadados.php>. Acesso em: 29 abr. 2024

ALEWELL, C. et al. Global phosphorus shortage will be aggravated by soil erosion. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 4546, 11 set. 2020.

ALMEIDA, F. F. M. et al. **Províncias estruturais brasileiras**. VIII Simpósio de Geologia do Nordeste. **Anais**...Campina Grande (PB): Sociedade Brasileira de Geologia, nov. 1977. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/284664191_Provincias_estruturais_brasileiras_Actas>. Acesso em: 15 jan. 2024

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y. **O Pré-Cambriano do Brasil**. São Paulo: Blücher, 1984.

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, 2013.

ALVIM, D. S. et al. COVID-19 Pandemic: Impacts on Air Quality during Partial Lockdown in the Metropolitan Area of São Paulo. **Remote Sensing**, v. 15, n. 5, p. 1262, 24 fev. 2023.

ANAMOURLIS, C. The cell membrane. **Southern African Journal of Anaesthesia and Analgesia**, v. 26, n. 6, p. S1–S7, 2020.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION.

4500-P PHOSPHORUS. Em: LIPPS, W. C.; BAXTER, T. E.; BRAUN-HOWLAND, E. (Eds.). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23. ed. Washington DC: American Public Health Association, 2017.

ASUERO, A. G.; MICHALOWSKI, T. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and Its Analytical Implications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 151–187, abr. 2011.

BAI, J. et al. Organic phosphorus mineralization characteristics in sediments from the coastal salt marshes of a Chinese delta under simulated tidal cycles. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 1, p. 513–523, 22 jan. 2020.

BAIOUMY, H.; FAROUK, S. The geochemical and economic significance of REE in the Upper Cretaceous-Eocene Tethyan phosphorites. **Journal of African Earth Sciences**, v. 194, p. 104635, out. 2022.

BEARDSLEY, T. Molecular Mischief. **Scientific American**, v. 270, n. 3, p. 20–21, mar. 1994.

BENNETT, E. M.; CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F. Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: A global perspective. **BioScience**, v. 51, n. 3, p. 227–234, mar. 2001.

BINDRABAN, P. S.; DIMKPA, C. O.; PANDEY, R. Exploring phosphorus fertilizers and fertilization strategies for improved human and environmental health. **Biology and Fertility of Soils**, v. 56, n. 3, p. 299–317, 8 abr. 2020.

BLOTT, S. J.; PYE, K. Particle size scales and classification of sediment types based on particle size distributions: Review and recommended procedures. **Sedimentology**, v. 59, n. 7, p. 2071–2096, 22 dez. 2012.

BOMBARDI, L. M. **A Geography of Agrotoxins use in Brazil and its Relations to the European Union**. [s.l.] Universidade de São Paulo. Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, 2019.

BORBOR-CORDOVA, M. J. et al. Nitrogen and phosphorus budgets for a tropical watershed impacted by agricultural land use: Guayas, Ecuador. **Biogeochemistry**, v. 79, n. 1–2, p. 135–161, 11 jul. 2006.

BORIE, F.; RUBIO, R. Total and organic phosphorus in Chilean volcanic soils. **Gayana. Botánica**, v. 60, n. 1, 2003.

BOTHAM, K. M.; MAYES, P. A. Lipids of Physiologic Significance. Em: RODWELL, V. W. et al. (Eds.). **Harper's Illustrated Biochemistry**. 31. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2018. p. 483–511.

BRACK, W. et al. Towards the review of the European Union Water Framework Directive: Recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. **Science of The Total Environment**, v. 576, 2017.

BRITANNICA, T. E. OF E. **"phospholipid"**. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/phospholipid>. Acesso em: 7 abr. 2024.

BROYER, T. C.; STOUT, P. R. The Macronutrient Elements. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 10, n. 1, 1959.

CADE-MENUN, B. J. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Talanta**, v. 66, n. 2, p. 359–371, 15 abr. 2005.

CAI, W. et al. Climate impacts of the El Niño–Southern Oscillation on South America. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 1, n. 4, p. 215–231, 10 abr. 2020.

CAMPOS NETO, M. DA C. et al. Orogen migration and tectonic setting of the Andrelândia Nappe system: An Ediacaran western Gondwana collage, south of São Francisco craton. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 32, n. 4, p. 393–406, 1 dez. 2011.

CAÑAS, J. et al. Phosphorus Recovery from Sewage Sludge as Struvite. **Water**, v. 15, n. 13, p. 2382, 28 jun. 2023.

CARLSEN, H. V. **Fragilidade ambiental da bacia hidrográfica do Atibaia e seu reflexo na qualidade da água**. Master's Dissertation—Campinas: Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUC Campinas, 2022.

CARPENTER, S. R. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 32, p. 11039–11040, 12 ago. 2008.

CAVALCANTE, H.; ARAÚJO, F.; BECKER, V. Phosphorus dynamics in the water of tropical semiarid reservoirs in a prolonged drought period. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 30, 2018.

CETESB. **Apêndice E Índices de Qualidade das Águas, Critérios de Avaliação da Qualidade dos Sedimentos e Indicador de Controle de Fontes 2021**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2022/11/Apendice-E-Indices-de-Qualidade-das-Aguas.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2024.

CETESB. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2022**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: 28 out. 2023.

CHEN, D. et al. Influence of legacy phosphorus, land use, and climate change on anthropogenic phosphorus inputs and riverine export dynamics. **Biogeochemistry**, v. 123, n. 1–2, p. 99–116, 3 mar. 2015.

CHEN, H. et al. Study on the Effect of Land-Use Change on Phosphorus Pollution In Water China, Jianjiang River, Huazhou Station Control Basin. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 31, n. 3, p. 2537–2547, 5 maio 2022.

CHEN, J.; SINGH, B. Nuclear Structure and Decay Data for A=31 Isobars. **Nuclear Data Sheets**, v. 184, 2022.

CHEUNG, K. H.; GU, J. D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 1, p. 8–15, 1 jan. 2007.

CHIFFRE, A. et al. How to Assess Temporal Changes of Point and Diffuse Contamination in a Rural Karstic Watershed? Relevance of Suspended Particulate Matter (SPM) for Efficient Monitoring. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 10, 2016.

CHRISTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K. Conditions Affecting the Release of Phosphorus from Surface Lake Sediments. **Journal of Environmental Quality**, v. 35, n. 4, p. 1181–1192, jul. 2006.

CIOTTI, M. et al. The COVID-19 pandemic. **Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences**, v. 57, n. 6, p. 365–388, 17 ago. 2020.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. **Diário Oficial da União**Brasil, 17 mar. 2005. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2024

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. **Diário Oficial da União**Brasil, 16 maio 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 16 abr. 2024

CONDRON, L. M.; TURNER, B. L.; CADE-MENUN, B. J. Chemistry and Dynamics of Soil Organic Phosphorus. Em: SIMS, T.; SHARPLEY, A. N. (Eds.). **Agronomy Monographs**. [s.l: s.n.]. v. 46p. 87–121.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.-O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292–305, maio 2009.

CROUX, C.; DEHON, C. Influence functions of the Spearman and Kendall correlation measures. **Statistical Methods and Applications**, v. 19, n. 4, p. 497–515, 12 maio 2010.

CRUZ, B. B. et al. Environmental fragility framework for water supply systems: a case study in the Paulista Macro Metropolis area (SE Brazil). **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 12, 2017.

DE ALKMIM, F. F. Geological Background: A Tectonic Panorama of Brazil. Em: **Landscapes and Landforms of Brazil. World Geomorphological Landscapes.** Dordrecht: Springer, 2015. p. 9–17.

DE CAMPOS, F. F.; ENZWEILER, J. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 5, 2016.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. 3rd. ed. [s.l.] Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013.

DEFFOREY, D.; PAYTAN, A. Phosphorus cycling in marine sediments: Advances and challenges. **Chemical Geology**, v. 477, p. 1–11, jan. 2018.

DIAZ, O. A.; REDDY, K. R.; MOORE, P. A. Solubility of inorganic phosphorus in stream water as influenced by pH and calcium concentration. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1755–1763, 1 ago. 1994.

DJODJIC, F. et al. Soils potentially vulnerable to phosphorus losses: speciation of inorganic and organic phosphorus and estimation of leaching losses. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 127, n. 2, p. 225–245, 31 nov. 2023.

DOEBELIN, N.; KLEEBERG, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. **urn:issn:1600-5767**, v. 48, n. 5, p. 1573–1580, 29 ago. 2015.

ELSER, J. J. Phosphorus: A limiting nutrient for humanity? **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 833–838, dez. 2012.

EMI FERGUS, C. et al. Multiscale landscape and wetland drivers of lake total phosphorus and water color. **Limnology and Oceanography**, v. 56, n. 6, p. 2127–2146, 22 nov. 2011.

EUROPEAN COMMISSION. **COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability**. **COM(2020) 474 final**Brussels, 3 set. 2020.

FILHO, P. C. DE O.; DUTRA, A. M.; CERUTI, F. C. Qualidade das Águas Superficiais e o Uso da Terra: Estudo de Caso Pontual em Bacia Hidrográfica do Oeste do Paraná. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 1, 2012.

FLEISCHER, M. The abundance and distribution of the chemical elements in the earth's crust. **Journal of Chemical Education**, v. 31, n. 9, p. 446, 1 set. 1954.

FLEISCHER, M.; [U.S. GEOLOGICAL SURVEY]. **Recent estimates of the abundances of the elements in the earth's crustCircular**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/publication/cir285>.

FLICOTEAUX, R.; LUCAS, J. Weathering Of Phosphate Minerals. Em: NRIAGU, J. O.; MOORE, P. B. (Eds.). **Photosphate Minerals**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. p. 292–317.

GABOARDI, S. C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; PANIS, C. Agribusiness in Brazil and its dependence on the use of pesticides. **Hygiene and Environmental Health Advances**, v. 8, p. 100080, dez. 2023.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, B. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. **Limnology and Oceanography**, v. 48, n. 2, 2003.

GARCÍA-PINTADO, J. et al. Anthropogenic nutrient sources and loads from a Mediterranean catchment into a coastal lagoon: Mar Menor, Spain. **Science of The Total Environment**, v. 373, n. 1, p. 220–239, fev. 2007.

GENGO, R. M. **Petrologia de ortognaisses e granitóides do Domínio Socorro, Nappe Socorro-Guaxupé, Seção Extrema-Camanducaia**. Master's Dissertation—São Paulo: Universidade de São Paulo, 1 out. 2014.

GINGER, L. J. et al. Watershed vs. within-lake drivers of nitrogen: phosphorus dynamics in shallow lakes. **Ecological Applications**, v. 27, n. 7, p. 2155–2169, 7 out. 2017.

GOLDSCHMIDT, V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, 1937.

GOMES DE QUEVEDO, C. M.; DA SILVA PAGANINI, W. Detergents as a Source of Phosphorus in Sewage: the Current Situation in Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 1, p. 14, 5 jan. 2016.

GUNTER, F. Acids and Bases. Em: GUNTER, F. (Ed.). **Principles and applications of geochemistry : a comprehensive textbook for geology students**. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1998. p. 110–129.

HALL, K.; THORN, C.; SUMNER, P. On the persistence of 'weathering'. **Geomorphology**, v. 149–150, p. 1–10, maio 2012.

HAN, H.; BOSCH, N.; ALLAN, J. D. Spatial and temporal variation in phosphorus budgets for 24 watersheds in the Lake Erie and Lake Michigan basins. **Biogeochemistry**, v. 102, n. 1–3, p. 45–58, 8 jan. 2011.

HANS WEDEPOHL, K. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 7, 1995.

HASUI, Y. Compartimentação Geológica do Brasil. Em: HASUI, Y. et al. (Eds.). **Geologia do Brasil**. São Paulo: Beca, 2012. p. 112–122.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry \& Physics Online, 95th Edition**. [s.l: s.n.].

HEDLEY, M. J.; STEWART, J. W. B.; CHAUHAN, B. S. Changes in Inorganic and Organic Soil Phosphorus Fractions Induced by Cultivation Practices and by Laboratory Incubations. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, n. 5, p. 970–976, set. 1982.

HOLDEN, N. E. et al. IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes (IPTEI) for the Education Community (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 1833–2092, 19 dez. 2018.

HOLLABAUGH, C. L. **Chapter 2 Modification of Goldschmidt's geochemical classification of the elements to include arsenic, mercury, and lead as biophile elements**. **Developments in Environmental Science**, 2007.

HOU, E. et al. Effects of climate on soil phosphorus cycle and availability in natural terrestrial ecosystems. **Global Change Biology**, v. 24, n. 8, p. 3344–3356, 5 ago. 2018.

HUANG, L. et al. Spatial distribution and risk assessment of phosphorus loss potential in urban–suburban soil of Lishui, China. **CATENA**, v. 100, p. 42–49, 1 jan. 2013.

HUD, N. V. et al. The Origin of RNA and "My Grandfather's Axe". **Chemistry & Biology**, v. 20, n. 4, p. 466–474, abr. 2013.

IBGE. **Base Cartográfica Contínua do Brasil, escala 1:250.000 – BC250, versão 2023**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/basescartograficas/#/home>. Acesso em: 13 fev. 2024a.

IBGE. **Banco de Dados e Informações Ambientais (BDiA) : Mapeamento de Recursos Naturais (MRN) : escala 1:250 000 : versão 2023 : nota metodológica**. Rio de Janeiro: [s.n.].

IKHAJIAGBE, B. et al. Major phosphorus in soils is unavailable, yet critical for plant development. **Notulae Scientia Biologicae**, v. 12, n. 3, 2020.

JAISI, D. P.; BLAKE, R. E. Advances in Using Oxygen Isotope Ratios of Phosphate to Understand Phosphorus Cycling in the Environment. **Advances in Agronomy**, v. 125, p. 1–53, 1 jan. 2014.

JESSEN, H. J. et al. Lost in Condensation: Poly-, Cyclo-, and Ultraphosphates. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 21, p. 4036–4050, 2 nov. 2021.

JILBERT, T. et al. Preface: Restoration of eutrophic lakes: current practices and future challenges. **Hydrobiologia**, v. 847, n. 21, p. 4343–4357, 16 dez. 2020.

JIN, X. et al. The effect of anthropogenic activities on the phosphorus-buffering intensity of the two contrasting rivers in northern China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 23195–23204, 1 ago. 2018.

JOHNSTON, C. T.; TOMBÁCZ, E. Surface chemistry of soil minerals. Em: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Eds.). **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. [s.l.] SSSA Book Series, 2002. v. 7.

KAH, M.; HOFMANN, T. Nanopesticide research: Current trends and future priorities. **Environment International**, v. 63, p. 224–235, fev. 2014.

KALKA, H. Polyprotic Acids and Beyond—An Algebraic Approach. **Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 454–508, 7 abr. 2021.

KAUSHAL, J.; KHATRI, M.; ARYA, S. K. A treatise on Organophosphate pesticide pollution: Current strategies and advancements in their environmental degradation and elimination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111483, jan. 2021.

KEE, T. et al. Phosphate Activation via Reduced Oxidation State Phosphorus (P). Mild Routes to Condensed-P Energy Currency Molecules. **Life**, v. 3, n. 3, p. 386–402, 19 jul. 2013.

KEMI, V. E. et al. Increased calcium intake does not completely counteract the effects of increased phosphorus intake on bone: an acute dose–response study in healthy females. **British Journal of Nutrition**, v. 99, n. 4, p. 832–839, 2008.

KIM, L. H.; CHOI, E.; STENSTROM, M. K. Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 53–61, 1 jan. 2003.

KIMELI, A. et al. Geochemical and petrographic characteristics of sediments along the transboundary (Kenya–Tanzania) Umba River as indicators of provenance and weathering. **Open Geosciences**, v. 13, n. 1, p. 1064–1083, 20 set. 2021.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Composição Química dos Minerais. Em: NOWACZYK, D. W.; MENEGAT, R. (Eds.). **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 116–134.

KOGAN, D. **Geometries of X-Ray Powder Diffraction experiments**. Disponível em: <https://xrpd.eu/>. Acesso em: 9 maio. 2024.

KONDEV, F. G. et al. The NUBASE2020 evaluation of nuclear physics properties. **Chinese Physics C**, v. 45, n. 3, 2021.

KOSKI-VÄHÄLÄ, J.; HARTIKAINEN, H.; TALLBERG, P. Phosphorus Mobilization from Various Sediment Pools in Response to Increased pH and Silicate Concentration. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n. 2, p. 546–552, mar. 2001.

LAI, C. C. et al. Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) and coronavirus disease-2019 (COVID-19): The epidemic and the challenges. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 55, n. 3, p. 105924, 1 mar. 2020.

LATHROP, R. C. Perspectives on the eutrophication of the Yahara lakes. **Lake and Reservoir Management**, v. 23, n. 4, p. 345–365, 2007.

LE MOAL, M. et al. Eutrophication: A new wine in an old bottle? **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 1–11, fev. 2019.

LENSE, G. H. E. et al. Modeling of Soil Loss by Water Erosion and Its Impacts on the Cantareira System, Brazil. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 8, 2023.

LI, X. et al. Phosphorus adsorption by sediment considering mineral composition and environmental factors. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 14, p. 17495–17505, 4 abr. 2021.

LIM, D.; JUNG, H. S.; CHOI, J. Y. REE partitioning in riverine sediments around the Yellow Sea and its importance in shelf sediment provenance. **Marine Geology**, v. 357, p. 12–24, nov. 2014.

LIU, J. et al. Phosphorus runoff from Canadian agricultural land: A cross-region synthesis of edge-of-field results. **Agricultural Water Management**, v. 255, p. 107030, set. 2021.

LIU, M. et al. Effects of Dredging on Nitrogen and Phosphorus Storage Patterns and Retention Mechanisms in Column Core Sediments in the Caohai Region of Dianchi Lake. **Water**, v. 16, n. 3, p. 449, 30 jan. 2024.

LIU, Q. et al. Migration and transformation of phosphorus in sediment–water system in storm and sewage sewers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 33, p. 50085–50095, 28 jul. 2022.

LIU, Q. et al. Feasibility of soil and sludge standards for freshwater sediment pollutant determination and quality judgment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 3, p. 430, 2023.

LUCAS, E. et al. Climate Change Effects on Phosphorus Loss from Agricultural Land to Water: A Review. **Current Pollution Reports**, v. 9, n. 4, p. 623–645, 5 out. 2023.

LYSENKO, N. D. et al. Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: synthesis and physicochemical properties. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 7, p. 3089–3095, 30 abr. 2012.

MA, L. et al. Coupling enhancement of Chromium(VI) bioreduction in groundwater by phosphorus minerals. **Chemosphere**, v. 240, p. 124896, 1 fev. 2020.

MACDONALD, G. K. et al. Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 7, p. 3086–3091, 15 fev. 2011.

MALLIN, M. A. Impacts of industrial animal production on rivers and estuaries. **American Scientist**, v. 88, n. 1, p. 26–37, 2000.

MARENGO, J. A. et al. A seca e a crise hídrica de 2014-2015 em São Paulo. **Revista USP**, n. 106, 2015.

MARTÍNEZ-RETURETA, R. et al. **Diagnosis of the Land Cover/Use Effect on Nutrient Discharge from Three Biobio River Sub-Basins**. (R. Cardenas et al., Eds.)Proceedings of the 3rd International Conference on BioGeoSciences. **Anais**...Cham: Springer International Publishing, 2022.

MARTÍN-HERNÁNDEZ, E. et al. Analysis of incentive policies for phosphorus recovery at livestock facilities in the Great Lakes area. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 177, p. 105973, fev. 2022.

MATTA, G. et al. Water quality assessment using NSFWQI, OIP and multivariate techniques of Ganga River system, Uttarakhand, India. **Applied Water Science**, v. 10, n. 9, 2020.

MCBRIDE, M. B. Soil Solids: Composition and Structure. Em: **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. p. 31–62.

MEA - MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT. **Ecosystems and Human Well-Being: Wetlands and Water Synthesis**. Washington, DC: World Resources Institute, 2005.

MENDONÇA DOS SANTOS, F.; PROENÇA DE OLIVEIRA, R.; AUGUSTO DI LOLLO, J. Effects of Land Use Changes on Streamflow and Sediment Yield in Atibaia River Basin—SP, Brazil. **Water**, v. 12, n. 6, p. 1711, 16 jun. 2020.

MENEZES-BLACKBURN, D. et al. Opportunities for mobilizing recalcitrant phosphorus from agricultural soils: a review. **Plant and Soil**, v. 427, n. 1–2, p. 5–16, 1 jun. 2018.

MILANI, E. J. et al. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 2, p. 265–287, 2007.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Painel de casos de doença pelo coronavírus 2019 (COVID-19) no Brasil pelo Ministério da Saúde**. Disponível em: <https://covid.saude.gov.br/>. Acesso em: 3 jun. 2024.

MIONI, R.; MIONI, G. A mathematical model of pH, based on the total stoichiometric concentration of acids, bases and ampholytes dissolved in water. **Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation**, v. 75, n. 6, p. 452–469, 18 ago. 2015.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, 2011.

MORTON, S. C.; EDWARDS, M. Reduced Phosphorus Compounds in the Environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 333–364, jul. 2005.

MOUSAZADEH, M. et al. Positive environmental effects of the coronavirus 2020 episode: a review. **Environment, Development and Sustainability**, v. 23, n. 9, p. 12738–12760, 1 set. 2021.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31–36, 1962.

NADEEM, M. et al. Understanding the Adaptive Mechanisms of Plants to Enhance Phosphorus Use Efficiency on Podzolic Soils in Boreal Agroecosystems. **Frontiers in Plant Science**, v. 13, 2022.

NAKADA, L. Y. K.; URBAN, R. C. COVID-19 pandemic: Impacts on the air quality during the partial lockdown in São Paulo state, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 730, p. 139087, 15 ago. 2020.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 1061, Phosphate Ion**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phosphate-Ion>. Acesso em: 3 abr. 2024a.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 644102, Diphosphate.**

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Substance Record for SID 481110251, Polyphosphate**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/481110251>. Acesso em: 7 abr. 2024c.

NÄTTORP, A. et al. Development of Phosphorus Recycling in Europe and Japan. Em: OHTAKE, H.; TSUNEDA, S. (Eds.). **Phosphorus Recovery and Recycling**. Singapore: Springer Singapore, 2019. p. 3–27.

NATURAL EARTH. **Large scale data, 1:10000000**. Disponível em: <https://www.naturalearthdata.com/downloads/10m-physical-vectors/>. Acesso em: 30 jun. 2024.

NÜRNBERG, G. K. Prediction of Phosphorus Release Rates from Total and Reductant-Soluble Phosphorus in Anoxic Lake Sediments. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 45, n. 3, p. 453–462, 1 mar. 1988.

O'MAHONEY, L. L. et al. The prevalence and long-term health effects of Long Covid among hospitalised and non-hospitalised populations: a systematic review and meta-analysis. **eClinicalMedicine**, v. 55, p. 101762, 1 jan. 2023.

O'SULLIVAN, G. J. et al. An Integrated Apatite Geochronology and Geochemistry Tool for Sedimentary Provenance Analysis. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 19, n. 4, p. 1309–1326, 1 abr. 2018.

PANACHUKI, E. et al. Parâmetros físicos do solo e erosão hídrica sob chuva simulada, em área de integração agricultura-pecuária. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 2, 2006.

PANIS, C.; PESSÔA CANDIOTTO, L. Z.; GABOARDI, S. C. Permissiveness of Brazilian Legislation, Widespread Contamination by Pesticides in Food and Water, and Risks to the Population's Health. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, 26 maio 2022.

PAPINEAU, D. Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic: Insights from phosphorites. **Astrobiology**, v. 10, n. 2, 2010.

PASEK, M. A. Rethinking early Earth phosphorus geochemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 3, p. 853–858, 2008.

PASEK, M. A.; SAMPSON, J. M.; ATLAS, Z. Redox chemistry in the phosphorus biogeochemical cycle. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 43, p. 15468–15473, 28 out. 2014.

PAULING, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 9, 1932.

PCJ BASIN. **Relatório Final - Plano de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, 2020 a 2035**. Disponível em: <https://plano.agencia.baciaspcj.org.br/o-plano/documentos/relat%C3%B3rio-final>. Acesso em: 30 jun. 2024.

PIERZYNSKI, G. M.; SHARPLEY, A. N.; KOVAR, J. L. Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters: Introduction. Em: KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. (Eds.). **Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters**. 2. ed. [s.l.] Southern Cooperative Series Bulletin No. 408 , 2009. p. 1–4.

PLÍNIO, T. **Poluição Difusa**. 1a. ed. São Paulo: Navegar Editora, 2006.

POLST, B. H. et al. Exposure pathways matter: Aquatic phototrophic communities respond differently to agricultural run-off exposed via sediment or water. **Journal of Applied Ecology**, v. 60, n. 9, p. 1868–1880, 26 set. 2023.

POSTHUMA, L. et al. Chemical pollution imposes limitations to the ecological status of European surface waters. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 2020.

POTTS, P. J. Classical and rapid methods of analysis. Em: **A Handbook of Silicate Rock Analysis**. Boston, MA: Springer US, 1987. p. 47–76.

PROHASKA, T. et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 94, n. 5, 2022.

PSENNER, V. R.; PUCSKO, R.; SAGER, M. Fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds in lake sediments: An attempt to characterize ecologically important fractions. **Archiv fur Hydrobiologie, Supplementband**, v. 70, n. 1, p. 111–155, dez. 1984.

PUSHKAR, B. et al. Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112279, 1 jun. 2021.

QI, L. et al. Geochemical evolution of the Doushantuo economic phosphorite in Central Guizhou, South China: Quantified multi-stage metallogenic process. **Ore Geology Reviews**, v. 161, p. 105647, 1 out. 2023.

QIAN, H. et al. Phosphorus availability changes chromium toxicity in the freshwater alga Chlorella vulgaris. **Chemosphere**, v. 93, n. 6, p. 885–891, 1 out. 2013.

QIN, G. et al. Phosphorus forms and associated properties along an urban-rural gradient in southern China. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 12, 2019.

QUEVEDO, C. M. G. DE; PIVELI, R. P.; PAGANINI, W. DA S. Influence of the detergent formulation on the concentration of phosphorus in the sewage inflows to the WWTPs: the Brazilian experience. **Environmental Technology**, v. 39, n. 10, p. 1260–1270, 19 maio 2018.

RADCLIFFE, D. E. et al. Applicability of Models to Predict Phosphorus Losses in Drained Fields: A Review. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, n. 2, p. 614–628, mar. 2015.

RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J. A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. Em: RAIJ, B. VAN et al. (Eds.). **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p. 189–199.

RAMOS, M. A. G. et al. Water Quality Index (WQI) of Jaguari and Atibaia Rivers in the region of Paulínia, São Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 5, 2016.

RAMSEY, M. H.; ELLISON, S. L. R.; ROSTRON, P. (EDS.). **Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches.** Second ed. [s.l.] Eurachem, 2019.

RECH, I. et al. Solubility, diffusion and crop uptake of phosphorus in three different struvites. **Sustainability (Switzerland)**, v. 11, n. 1, 2019.

REID, K.; SCHNEIDER, K.; MCCONKEY, B. Components of Phosphorus Loss From Agricultural Landscapes, and How to Incorporate Them Into Risk Assessment Tools. **Frontiers in Earth Science**, v. 6, 5 set. 2018.

ROCHA, B. C. et al. Timing of anatexis and melt crystallization in the Socorro–Guaxupé Nappe, SE Brazil: Insights from trace element composition of zircon, monazite and garnet coupled to UPb geochronology. **Lithos**, v. 277, p. 337–355, 15 abr. 2017.

ROCHA, B. C. et al. Magmatic inheritance vs. UHT metamorphism: Zircon petrochronology of granulites and petrogenesis of charnockitic leucosomes of the Socorro–Guaxupé nappe, SE Brazil. **Lithos**, v. 314–315, p. 16–39, 1 ago. 2018.

RODWELL, V. W. Nucleotides. Em: RODWELL, V. W. et al. (Eds.). **Harper's Illustrated Biochemistry**. 31. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2018. p. 783–800.

ROGERO, T. **Brazil counts cost of worst-ever floods with little hope of waters receding soon**. Disponível em: <https://www.theguardian.com/world/article/2024/may/19/brazil-floods-toll#top>. Acesso em: 12 jun. 2024.

RUBAN, V. et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 1, n. 1, p. 51–56, 1999.

RUBAN, V. et al. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments – A synthesis of recent works. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, n. 2, p. 224–228, 2001.

RUSSELL, M. J. et al. Net anthropogenic phosphorus inputs: spatial and temporal variability in the Chesapeake Bay region. **Biogeochemistry**, v. 88, n. 3, p. 285–304, 28 maio 2008.

RUTTENBERG, K. C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 37, n. 7, p. 1460–1482, 22 nov. 1992.

SAHA, A. et al. Phosphorus fractions in the sediment of a tropical reservoir, India: Implications for pollution source identification and eutrophication. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 44, n. 3, p. 749–769, 29 mar. 2022.

ŞAHİN, M.; AYBEK, E. Jamovi: An Easy to Use Statistical Software for the Social Scientists. **International Journal of Assessment Tools in Education**, v. 6, n. 4, p. 670–692, 5 jan. 2020.

SAMPAT, A. M. et al. Optimization formulations for multi-product supply chain networks. **Computers & Chemical Engineering**, v. 104, p. 296–310, 2 set. 2017.

SANASA. **Plano de Segurança da Água - PSA**. Disponível em: <https://www.sanasa.com.br/conteudo/conteudo1.aspx?f=SA&flag=T-PSAP>. Acesso em: 10 jun. 2024.

SANASA CAMPINAS. **Plano Campinas 2030**. Campinas: [s.n.]. Disponível em: <https://www.sanasa.com.br/conteudo/conteudo2.aspx?f=I&par_nrod=3542>. Acesso em: 28 out. 2023.

SANCHEZ, P. A. Phosphorus. Em: **Properties and Management of Soils in the Tropics**. [s.l.] Cambridge University Press, 2019. p. 370–414.

SÃO PAULO. **Rede de drenagem do Estado de São Paulo obtida a partir da base do GISAT (Cartas Topográficas na Escala 1:50.000) por processo automático**. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo: [s.n.]. Disponível em:

<https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/cpla/mapa-da-rede-de-drenagem-do-estado-de-sao-paulo/>. Acesso em: 13 fev. 2024.

SÃO PAULO. **LEI Nº 16.337, DE 14 DE DEZEMBRO DE 2016**. BrasilDiário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, Seção I, Volume 126, Número 234, p.1, , 2016. Disponível em: <http://dobuscadireta.imprensaoficial.com.br/default.aspx?DataPublicacao=20161215&Caderno=DOE-I&NumeroPagina=1>. Acesso em: 29 out. 2023

SARVALA, J.; HELMINEN, H.; HEIKKILÄ, J. Invasive submerged macrophytes complicate management of a shallow boreal lake: a 42-year history of monitoring and restoration attempts in Littoistenjärvi, SW Finland. **Hydrobiologia**, v. 847, n. 21, p. 4575–4599, 9 dez. 2020.

SASABUCHI, I. et al. Sustentabilidade no Uso de Fósforo: Uma Revisão Bibliográfica com Foco na Situação Atual do Estado de São Paulo, Brasil. **Química Nova**, 2023.

SAVENKO, V. S.; SAVENKO, A. V. The main features of phosphorus transport in world rivers. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 1, 2022.

SCHEERER, U. et al. ATP as Phosphorus and Nitrogen Source for Nutrient Uptake by Fagus sylvatica and Populus x canescens Roots. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, 4 abr. 2019.

SCHINDLER, D. W. Evolution of phosphorus limitation in lakes. **Science**, v. 195, n. 4275, p. 260–262, 21 jan. 1977.

SCHINDLER, D. W. et al. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 32, p. 11254–11258, 12 ago. 2008.

SCHNEIDER, R. L. et al. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná**. Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia. **Anais**...Porto Alegre: Sociedade Brasileira de

Geologia, 1974. Disponível em: <https://app.bczm.ufrn.br/home/#/item/102440>. Acesso em: 1 set. 2024

SCHNELL, M.; HORST, T.; QUICKER, P. Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 263, p. 110367, jun. 2020.

SEKIGUCHI, Y. et al. Analysis of condensed phosphates in food products by ion chromatography with an on-line hydroxide eluent generator. **Journal of Chromatography A**, v. 881, n. 1–2, p. 639–644, jun. 2000.

SERNA, J.; BERGWITZ, C. Importance of Dietary Phosphorus for Bone Metabolism and Healthy Aging. **Nutrients**, v. 12, n. 10, p. 3001, 30 set. 2020.

SHEN, J. et al. Phosphorus dynamics: From soil to plant. **Plant Physiology**, v. 156, n. 3, 2011.

SHI, X. et al. Pollutant exchange between sewage and sediment in urban sewer systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 240–247, nov. 2018.

SHINOHARA, R. et al. Biogenic Phosphorus Compounds in Sediment and Suspended Particles in a Shallow Eutrophic Lake: A 31P-Nuclear Magnetic Resonance (31P NMR) Study. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 19, p. 10572–10578, 2 out. 2012.

SIEBERS, N. et al. Climatic Effects on Phosphorus Fractions of Native and Cultivated North American Grassland Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 2, p. 299–309, 20 mar. 2017.

SILVA, A. C. T.; BRANCO, P. T. B. S.; SOUSA, S. I. V. Impact of COVID-19 Pandemic on Air Quality: A Systematic Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 4, p. 1950, 10 fev. 2022.

SILVA, G. S. DA; JARDIM, W. DE F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia-SP. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 689–694, jul. 2006.

SIMPLICIO, M. N.; PICANÇO, J. DE L. Caracterização de coberturas inconsolidadas na região norte de Campinas -SP. Em: PEREZ FILHO, A.; AMORIM, R. R. (Eds.). **Os Desafios da Geografia Física na Fronteira do Conhecimento**. Campinas: Instituto de Geociências - UNICAMP, 2017. p. 4269–4274.

SOARES, P. C. **O limite glacial/pós-glacial do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo**. Anais da Academia Brasileira de Ciências. **Anais**...São Paulo: Academia Brasileira de Ciências, 1972.

SOHOULANDE DJEBOU, D. C. Assessment of sediment inflow to a reservoir using the SWAT model under undammed conditions: A case study for the Somerville reservoir, Texas, USA. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 6, n. 3, p. 222–229, 1 set. 2018.

SØNDERGAARD, M.; BJERRING, R.; JEPPESEN, E. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes. **Hydrobiologia**, v. 710, n. 1, 2013.

SØNDERGAARD, M.; JENSEN, P. J.; JEPPESEN, E. Retention and Internal Loading of Phosphorus in Shallow, Eutrophic Lakes. **The Scientific World JOURNAL**, v. 1, p. 427–442, 2001.

SONG, Q. et al. Relationship Between Algal Bloom and Phosphorus in Water Environment in Zhushan Bay, Taihu Lake. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 235, n. 1, p. 69, 2024.

SPEAR, F. S.; PYLE, J. M. Apatite, Monazite, and Xenotime in Metamorphic Rocks. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 48, n. 1, p. 293–335, 2002.

SPIVAKOV, B. Y. A.; MARYUTINA, T. A.; MUNTAU, H. Phosphorus speciation in water and sediments (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 11, 1999.

STEPHAN, K. et al. Modeling of Gasification of Sewage Sludge for Phosphorus Recovery and Hydrogen Generation. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 95, n. 12, p. 1943–1950, 2 dez. 2023.

SUN, L. et al. Sediment load change with erosion processes under simulated rainfall events. **Journal of Geographical Sciences**, v. 29, n. 6, p. 1001–1020, 10 jun. 2019.

SUN, S. et al. Pesticide Pollution in Agricultural Soils and Sustainable Remediation Methods: a Review. **Current Pollution Reports**, v. 4, n. 3, p. 240–250, 24 set. 2018.

SUN, Z.; ZHENG, H.; SUN, L. Analysis on the Characteristics of Bed Materials in the Jinghong Reservoir on the Lancang River. **Sustainability 2021, Vol. 13, Page 6874**, v. 13, n. 12, p. 6874, 17 jun. 2021.

TAKEDA, E. et al. Dietary phosphorus in bone health and quality of life. **Nutrition Reviews**, v. 70, n. 6, p. 311–321, jun. 2012.

TAKEDA, E. et al. Increasing Dietary Phosphorus Intake from Food Additives: Potential for Negative Impact on Bone Health. **Advances in Nutrition**, v. 5, n. 1, p. 92–97, jan. 2014.

TAKEDA, I.; FUKUSHIMA, A.; SOMURA, H. Long-term trends in water quality in an under-populated watershed and influence of precipitation. **Journal of Water and Environment Technology**, v. 7, n. 4, p. 293–306, 2009.

TALAMOND, P. et al. Anion-exchange high-performance liquid chromatography with conductivity detection for the analysis of phytic acid in food. **Journal of Chromatography A**, v. 871, n. 1–2, p. 7–12, fev. 2000.

TAN, L.; CHI-LUNG, Y. Abundance of chemical elements in the earth's crust and its major tectonic units. **International Geology Review**, v. 12, n. 7, p. 778–786, 1 jul. 1970.

TANTARDINI, C.; OGANOV, A. R. Thermochemical electronegativities of the elements. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, 2021.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, n. 8, p. 1273–1285, 1964.

TEMIROV, U. et al. **Obtaining complex fertilizers based on low-grade phosphorites**. E3S Web of Conferences. **Anais**...2021.

TIPPER, J. C. Measured rates of sedimentation: What exactly are we estimating, and why? **Sedimentary Geology**, v. 339, p. 151–171, 15 jun. 2016.

TONG, S. T. Y.; CHEN, W. Modeling the relationship between land use and surface water quality. **Journal of Environmental Management**, v. 66, n. 4, p. 377–393, dez. 2002.

TORRES, R. R. et al. Projected impacts of 1.5 and 2°C global warming on temperature and precipitation patterns in South America. **International Journal of Climatology**, v. 42, n. 3, p. 1597–1611, 15 mar. 2022.

TROUW, R. A. J. et al. A new interpretation for the interference zone between the southern Brasília belt and the central Ribeira belt, SE Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 48, 2013.

URIBARRI, J.; CALVO, M. S. Hidden Sources of Phosphorus in the Typical American Diet: Does it Matter in Nephrology? **Seminars in Dialysis**, v. 16, n. 3, p. 186–188, 12 maio 2003.

VALLS-CANTENYS, C. et al. Speciation of phosphorus oxoacids in natural and waste water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1231, p. 16–21, mar. 2012.

VALSAMI-JONES, E. Phosphates. **Encyclopedia of Geology: Volume 1-6, Second Edition**, v. 1, p. 422–427, 1 jan. 2021.

VAN VUUREN, D. P.; BOUWMAN, A. F.; BEUSEN, A. H. W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion. **Global Environmental Change**, v. 20, n. 3, p. 428–439, ago. 2010.

VAN WAZER, J. R. Principles of Phosphorus Chemistry. I. Some Generalities Concerning Multiple Bonding. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 22, 1956.

VAN WAZER, J. R. et al. Principles of Phosphorus Chemistry. II. Nuclear Magnetic Resonance Measurements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 22, 1956.

VATS, P.; BANERJEE, U. C. Production studies and catalytic properties of phytases (myo-inositolhexakisphosphate phosphohydrolases): an overview. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, n. 1, p. 3–14, jul. 2004.

VIGNATI, D. A. L. et al. Pollutant partitioning for monitoring surface waters. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 2, 2009.

VILMIN, L. et al. Past anthropogenic activities offset dissolved inorganic phosphorus retention in the Mississippi River basin. **Biogeochemistry**, v. 161, n. 2, p. 157–169, 1 nov. 2022.

WAGNER, T. et al. Landscape drivers of regional variation in the relationship between total phosphorus and chlorophyll in lakes. **Freshwater Biology**, v. 56, n. 9, p. 1811–1824, set. 2011.

WANG, Q.; ZHANG, C.; LI, R. Plastic pollution induced by the COVID-19: Environmental challenges and outlook. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 14, p. 40405–40426, 1 mar. 2023.

WANG, S. et al. Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 2–3, p. 95–105, 6 fev. 2006.

WEAVER, R. M. A Simplified Determination of Reductant-Soluble Phosphate in Soil Phosphate Fractionation Schemes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 38, n. 1, p. 153–154, jan. 1974.

WEI, J. et al. Ground-level gaseous pollutants (NO_2, SO_2, and CO) in China: daily seamless mapping and spatiotemporal variations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 23, n. 2, p. 1511–1532, 26 jan. 2023.

WENTWORTH, C. K. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. **The Journal of Geology**, v. 30, n. 5, p. 377–392, jul. 1922.

WESTHEIMER, F. H. Why Nature Chose Phosphates. **Science**, v. 235, n. 4793, p. 1173–1178, 6 mar. 1987.

WILSON, S. G. et al. Expanding the Paradigm: The influence of climate and lithology on soil phosphorus. **Geoderma**, v. 421, p. 115809, set. 2022.

WISNIEWSKI, W. et al. Experimental evidence concerning the significant information depth of X-ray diffraction (XRD) in the Bragg-Brentano configuration. **Powder Diffraction**, v. 38, n. 2, 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda**. Geneva: [s.n.]. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>. Acesso em: 16 abr. 2024.

XU, J. Grain-size characteristics of suspended sediment in the Yellow River, China. **CATENA**, v. 38, n. 3, p. 243–263, 1 jan. 2000.

XU, Y. et al. pH dependent phosphorus release from waste activated sludge: contributions of phosphorus speciation. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 260–265, maio 2015.

YANG, H. et al. Improving the Imbalanced Global Supply Chain of Phosphorus Fertilizers. **Earth's Future**, v. 7, n. 6, p. 638–651, 17 jun. 2019.

YANG, M. et al. Implications of COVID-19 on global environmental pollution and carbon emissions with strategies for sustainability in the COVID-19 era. **Science of The Total Environment**, v. 809, p. 151657, 25 fev. 2022.

YAO, B. et al. Metals and non-metals in the periodic table. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 378, n. 2180, p. 20200213, 18 set. 2020.

YAROSHEVSKY, A. A. Abundances of chemical elements in the Earth's crust. **Geochemistry International**, v. 44, n. 1, 2006.

YOSHINAGA, S.; PIRES NETO, A. G. **Subsídios do meio físico-geológico ao planejamento do município de Campinas (SP) - Relatório de Integração**. São Paulo: [s.n.]. v. 1

YOUNES, M. et al. Re-evaluation of phosphoric acid–phosphates – di-, tri- and polyphosphates (E 338–341, E 343, E 450–452) as food additives and the safety of proposed extension of use. **EFSA Journal**, v. 17, n. 6, jun. 2019.

YU, Y.; ZHAO, J.; BAYLY, A. E. Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 517–527, jan. 2008.

ZANATA, L. H.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Longitudinal processes in Salto Grande reservoir (Americana, SP, Brazil) and its influence in the formation of compartment system. **Brazilian Journal of Biology**, v. 62, n. 2, p. 347–361, maio 2002.

ZHANG, C. et al. Pools and distributions of soil phosphorus in China. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 1, 16 mar. 2005.

ZHANG, X. et al. Characteristics of Phosphorus Loss from Organic Farming and Forestry Land under Simulated Rainfall in the Mountainous Areas of Western Anhui. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 32, n. 5, p. 4907–4918, 8 set. 2023.

ZHOU, Q.; GIBSON, C. E.; ZHU, Y. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK. **Chemosphere**, v. 42, n. 2, p. 221–225, jan. 2001.

ZHU, A. X. et al. Modeling runoff and soil erosion in the Three-Gorge Reservoir drainage area of China using limited plot data. **Journal of Hydrology**, v. 492, 2013.

ZUFFO, A. C. et al. The Cantareira System, the Largest South American Water Supply System: Management History, Water Crisis, and Learning. **Hydrology**, v. 10, n. 6, 2023.

APÊNDICE

APÊNDICE 1 – Resultados das análises de fracionamento de fósforo por triplicatas

Fósforo total (TP)		
Identificação	**Profundidade (cm)**	**Concentração (mg/kg)**
1 af	0 - 10,5	817
1 bf	0 - 10,5	1112
1 cf	0 - 10,5	1238
2 af	10,5 - 21,0	1138
2 bf	10,5 - 21,0	1303
2 cf	10,5 - 21,0	1138
3 af	21,0 - 31,5	897
3 bf	21,0 - 31,5	696
3 cf	21,0 - 31,5	817
4 af	31,5 - 42,0	902
4 bf	31,5 - 42,0	546
4 cf	31,5 - 42,0	556
5 af	42,0 - 52,5	1373
5 bf	42,0 - 52,5	1453
5 cf	42,0 - 52,5	1528
6 af	52,5 - 63,0	1308
6 bf	52,5 - 63,0	1448
6 cf	52,5 - 63,0	1388
7 af	63,0 - 73,5	1173
7 bf	63,0 - 73,5	1834
7 cf	63,0 - 73,5	972
8 af	73,5 - 84,0	1067
8 bf	73,5 - 84,0	977
8 cf	73,5 - 84,0	696
9 af	84,0 - 94,5	1353
9 bf	84,0 - 94,5	1842
9 cf	84,0 - 94,5	1609
10 af	94,5 - 105	1376
10 bf	94,5 - 105	1002
10 cf	94,5 - 105	1218

Fósforo inorgânico (IP)		
Identificação	**Profundidade (cm)**	**Concentração (mg/kg)**
1 af	0 - 10,5	768
1 bf	0 - 10,5	727
1 cf	0 - 10,5	722
2 af	10,5 - 21,0	793
2 bf	10,5 - 21,0	814
2 cf	10,5 - 21,0	656
3 af	21,0 - 31,5	402
3 bf	21,0 - 31,5	442
3 cf	21,0 - 31,5	417
4 af	31,5 - 42,0	453
4 bf	31,5 - 42,0	529
4 cf	31,5 - 42,0	483
5 af	42,0 - 52,5	1180
5 bf	42,0 - 52,5	1195
5 cf	42,0 - 52,5	1210
6 af	52,5 - 63,0	758
6 bf	52,5 - 63,0	973
6 cf	52,5 - 63,0	987
7 af	63,0 - 73,5	575
7 bf	63,0 - 73,5	600
7 cf	63,0 - 73,5	569
8 af	73,5 - 84,0	412
8 bf	73,5 - 84,0	442
8 cf	73,5 - 84,0	447
9 af	84,0 - 94,5	625
9 bf	84,0 - 94,5	595
9 cf	84,0 - 94,5	620
10 af	94,5 - 105	625
10 bf	94,5 - 105	656
10 cf	94,5 - 105	625

Fósforo orgânico (OP)

Identificação	Profundidade (cm)	Concentração (mg/kg)
1 af	0 - 10,5	49
1 bf	0 - 10,5	385
1 cf	0 - 10,5	516
2 af	10,5 - 21,0	344
2 bf	10,5 - 21,0	489
2 cf	10,5 - 21,0	482
3 af	21,0 - 31,5	495
3 bf	21,0 - 31,5	254
3 cf	21,0 - 31,5	400
4 af	31,5 - 42,0	449
4 bf	31,5 - 42,0	17
4 cf	31,5 - 42,0	73
5 af	42,0 - 52,5	193
5 bf	42,0 - 52,5	258
5 cf	42,0 - 52,5	318
6 af	52,5 - 63,0	550
6 bf	52,5 - 63,0	475
6 cf	52,5 - 63,0	402
7 af	63,0 - 73,5	598
7 bf	63,0 - 73,5	1234
7 cf	63,0 - 73,5	403
8 af	73,5 - 84,0	656
8 bf	73,5 - 84,0	535
8 cf	73,5 - 84,0	249
9 af	84,0 - 94,5	728
9 bf	84,0 - 94,5	1247
9 cf	84,0 - 94,5	988
10 af	94,5 - 105	750
10 bf	94,5 - 105	346
10 cf	94,5 - 105	592

Fósforo solúvel em água (WSP)

Identificação	Profundidade (cm)	Concentração (mg/kg)
1 af	0 - 10,5	5,36
1 bf	0 - 10,5	3,33
1 cf	0 - 10,5	3,33
2 af	10,5 - 21,0	0,02
2 bf	10,5 - 21,0	0,04
2 cf	10,5 - 21,0	0,00
3 af	21,0 - 31,5	1,24
3 bf	21,0 - 31,5	1,08
3 cf	21,0 - 31,5	1,03
4 af	31,5 - 42,0	0,04
4 bf	31,5 - 42,0	0,44
4 cf	31,5 - 42,0	0,04
5 af	42,0 - 52,5	5,84
5 bf	42,0 - 52,5	4,72
5 cf	42,0 - 52,5	5,41
6 af	52,5 - 63,0	1,29
6 bf	52,5 - 63,0	2,74
6 cf	52,5 - 63,0	1,29
7 af	63,0 - 73,5	1,56
7 bf	63,0 - 73,5	1,19
7 cf	63,0 - 73,5	1,99
8 af	73,5 - 84,0	1,29
8 bf	73,5 - 84,0	1,08
8 cf	73,5 - 84,0	1,62
9 af	84,0 - 94,5	2,95
9 bf	84,0 - 94,5	3,06
9 cf	84,0 - 94,5	2,63
10 af	94,5 - 105	3,86
10 bf	94,5 - 105	4,56
10 cf	94,5 - 105	3,33

Fósforo prontamente dessorvível (RDP)

Identificação	Profundidade (cm)	Concentração (mg/kg)
1 af	0 - 10,5	0,32
1 bf	0 - 10,5	0,22
1 cf	0 - 10,5	0,27
2 af	10,5 - 21,0	0,10
2 bf	10,5 - 21,0	0,12
2 cf	10,5 - 21,0	0,17
3 af	21,0 - 31,5	0,12
3 bf	21,0 - 31,5	0,13
3 cf	21,0 - 31,5	0,13
4 af	31,5 - 42,0	0,11
4 bf	31,5 - 42,0	0,15
4 cf	31,5 - 42,0	0,13
5 af	42,0 - 52,5	0,24
5 bf	42,0 - 52,5	0,26
5 cf	42,0 - 52,5	0,24
6 af	52,5 - 63,0	0,11
6 bf	52,5 - 63,0	0,13
6 cf	52,5 - 63,0	0,17
7 af	63,0 - 73,5	0,10
7 bf	63,0 - 73,5	0,10
7 cf	63,0 - 73,5	0,11
8 af	73,5 - 84,0	0,10
8 bf	73,5 - 84,0	0,10
8 cf	73,5 - 84,0	0,15
9 af	84,0 - 94,5	0,13
9 bf	84,0 - 94,5	0,13
9 cf	84,0 - 94,5	0,11
10 af	94,5 - 105	0,13
10 bf	94,5 - 105	0,10
10 cf	94,5 - 105	0,16

Fósforo disponível para algas (AAP)

Identificação	Profundidade (cm)	Concentração (mg/kg)
1 af	0 - 10,5	569
1 bf	0 - 10,5	615
1 cf	0 - 10,5	604
2 af	10,5 - 21,0	602
2 bf	10,5 - 21,0	637
2 cf	10,5 - 21,0	614
3 af	21,0 - 31,5	347
3 bf	21,0 - 31,5	350
3 cf	21,0 - 31,5	342
4 af	31,5 - 42,0	401
4 bf	31,5 - 42,0	425
4 cf	31,5 - 42,0	427
5 af	42,0 - 52,5	1070
5 bf	42,0 - 52,5	1028
5 cf	42,0 - 52,5	1065
6 af	52,5 - 63,0	930
6 bf	52,5 - 63,0	924
6 cf	52,5 - 63,0	972
7 af	63,0 - 73,5	437
7 bf	63,0 - 73,5	452
7 cf	63,0 - 73,5	441
8 af	73,5 - 84,0	303
8 bf	73,5 - 84,0	323
8 cf	73,5 - 84,0	307
9 af	84,0 - 94,5	442
9 bf	84,0 - 94,5	455
9 cf	84,0 - 94,5	429
10 af	94,5 - 105	465
10 bf	94,5 - 105	461
10 cf	94,5 - 105	463

Fósforo redox-sensível (DB)

Identificação	Profundidade (cm)	Concentração (mg/kg)
1 af	0 - 10,5	272
1 bf	0 - 10,5	293
1 cf	0 - 10,5	277
2 af	10,5 - 21,0	188
2 bf	10,5 - 21,0	211
2 cf	10,5 - 21,0	188
3 af	21,0 - 31,5	163
3 bf	21,0 - 31,5	153
3 cf	21,0 - 31,5	178
4 af	31,5 - 42,0	198
4 bf	31,5 - 42,0	198
4 cf	31,5 - 42,0	206
5 af	42,0 - 52,5	127
5 bf	42,0 - 52,5	135
5 cf	42,0 - 52,5	122
6 af	52,5 - 63,0	432
6 bf	52,5 - 63,0	435
6 cf	52,5 - 63,0	387
7 af	63,0 - 73,5	374
7 bf	63,0 - 73,5	379
7 cf	63,0 - 73,5	445
8 af	73,5 - 84,0	132
8 bf	73,5 - 84,0	148
8 cf	73,5 - 84,0	143
9 af	84,0 - 94,5	188
9 bf	84,0 - 94,5	127
9 cf	84,0 - 94,5	158
10 af	94,5 - 105	122
10 bf	94,5 - 105	117
10 cf	94,5 - 105	125

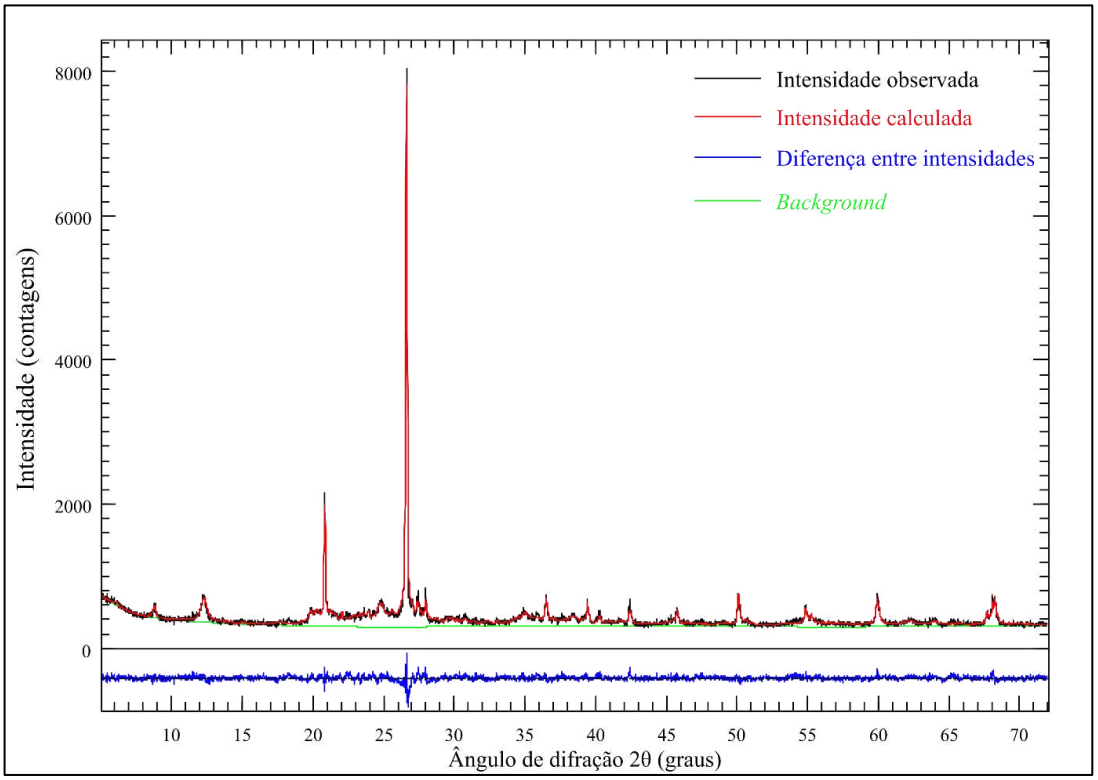
APÊNDICE 2 – Frações granulométricas das amostras de acordo com a escala de Udden-Wentworth

Profundidade (cm)	Tamanho das partículas (% em volume)									n
	Coloide < 1,00 µm	**Argila** >1,00 a 4,00 µm	**Silte muito fino** >4,00 – 8,00 µm	**Silte fino** >8,00 – 16,00 µm	**Silte médio** >16,00 – 32,00 µm	**Silte grosso** 32,00 – 62,50 µm	**Areia muito fina** >62,50 – 125,00 µm	**Areia fina** >125,00 – 250,00 µm	**Areia média** >250,00 – 500,00 µm	
0 - 10,5	3,23	6,4	6,89	8,96	12	23,4	24,5	13	1,66	4
10,5 - 21,0	6,69	12,8	14,5	17	16,7	18,6	11,3	2,36	0	6
21,0 - 31,5	4,86	8,4	9,67	11,8	11,9	16,3	17,4	13,8	5,88	5
31,5 - 42,0	2,7	5,18	5,61	7,27	8,95	17,7	23,3	20,1	8,95	6
42,0 - 52,5	4,3	8,38	8,71	10,9	14,5	25	21,1	7,06	0,0433	6
52,5 - 63,0	5,54	10,2	9,96	12,4	15,6	24,1	17,8	4,43	0,01	6
63,0 - 73,5	5,71	9,93	9,77	11,9	13,5	20,7	19,2	8,95	0,32	6
73,5 - 84,0	4,88	8,73	8,52	10,4	12,7	21,8	21,7	10,7	0,523	6
84,0 - 94,5	14,9	13,1	14,5	11,7	14,8	25,8	5,37	0	0	4
94,5 - 105	13,8	11,5	12,3	10	15,4	30,3	6,67	0	0	8

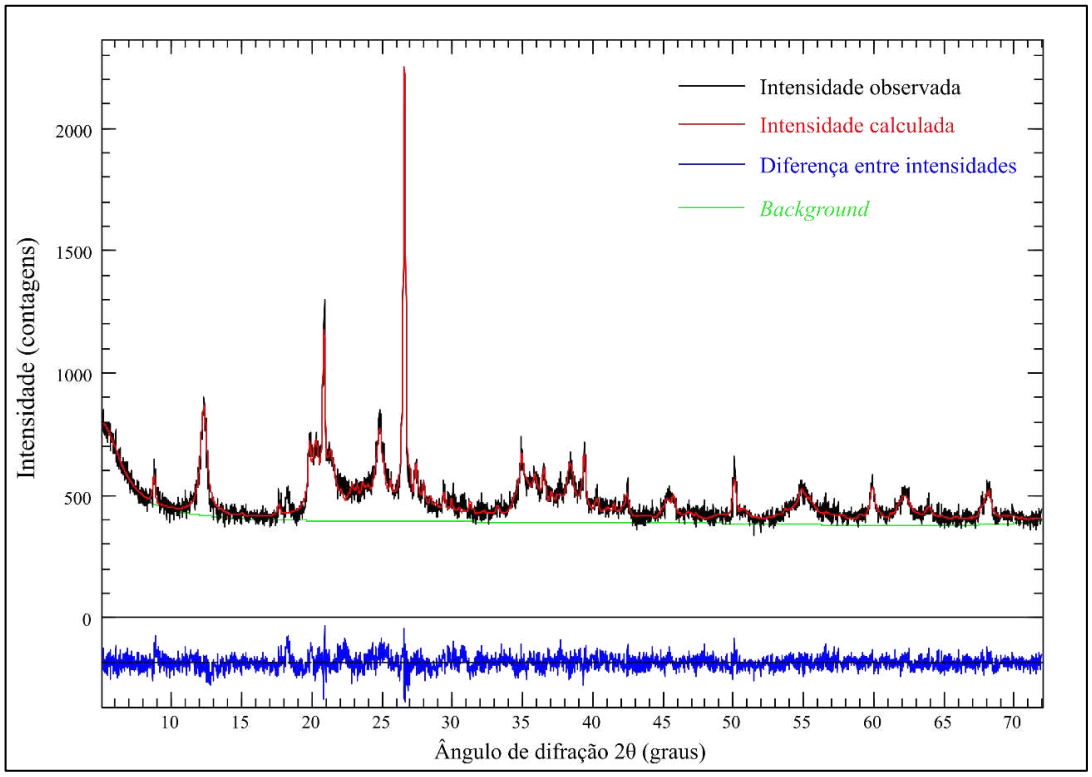
Nota. **n**: número de leituras.

APÊNDICE 3 - Padrões de difração de raios X

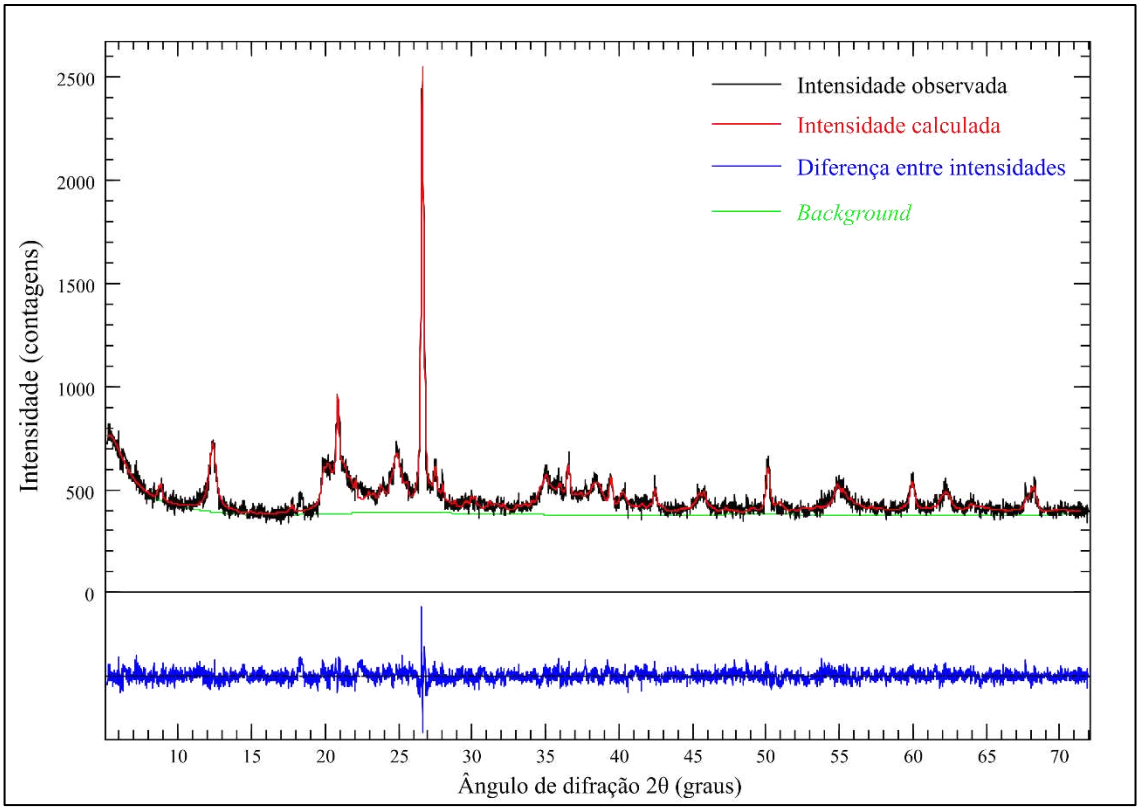
Difratograma 1: profundidade de 0 a 10,5 cm



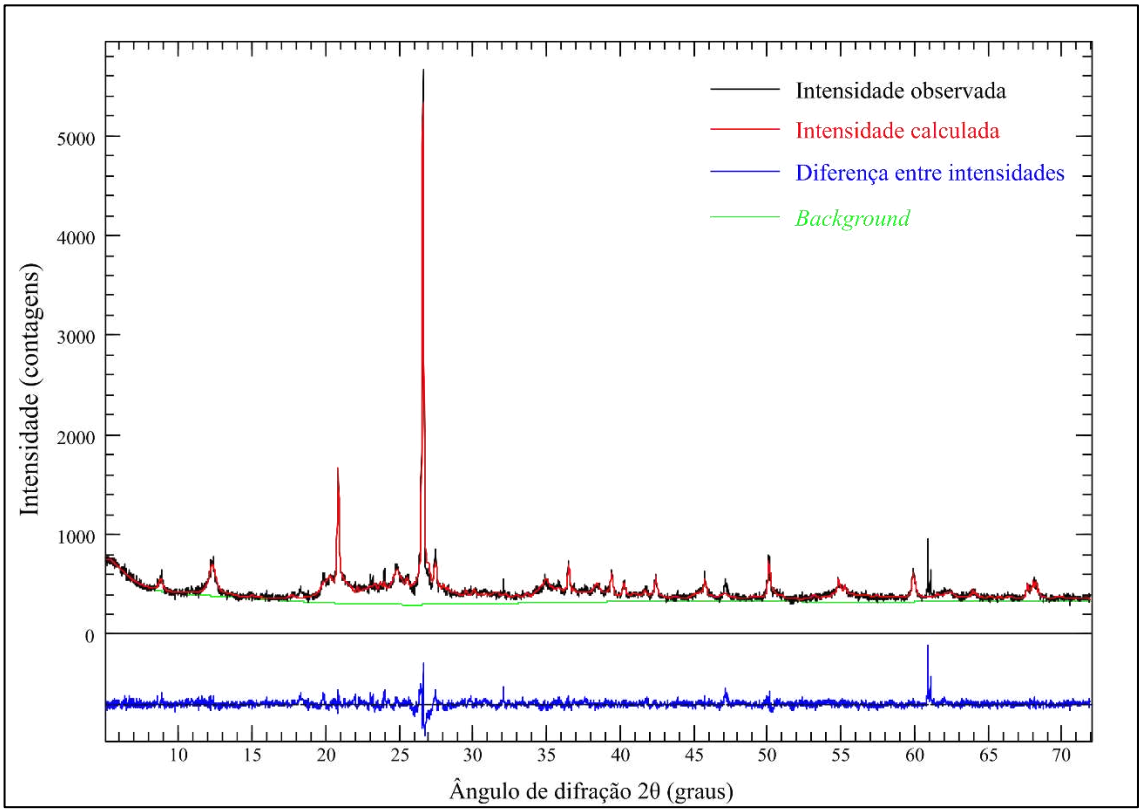
Difratograma 2: profundidade de 10,5 a 21,0 cm



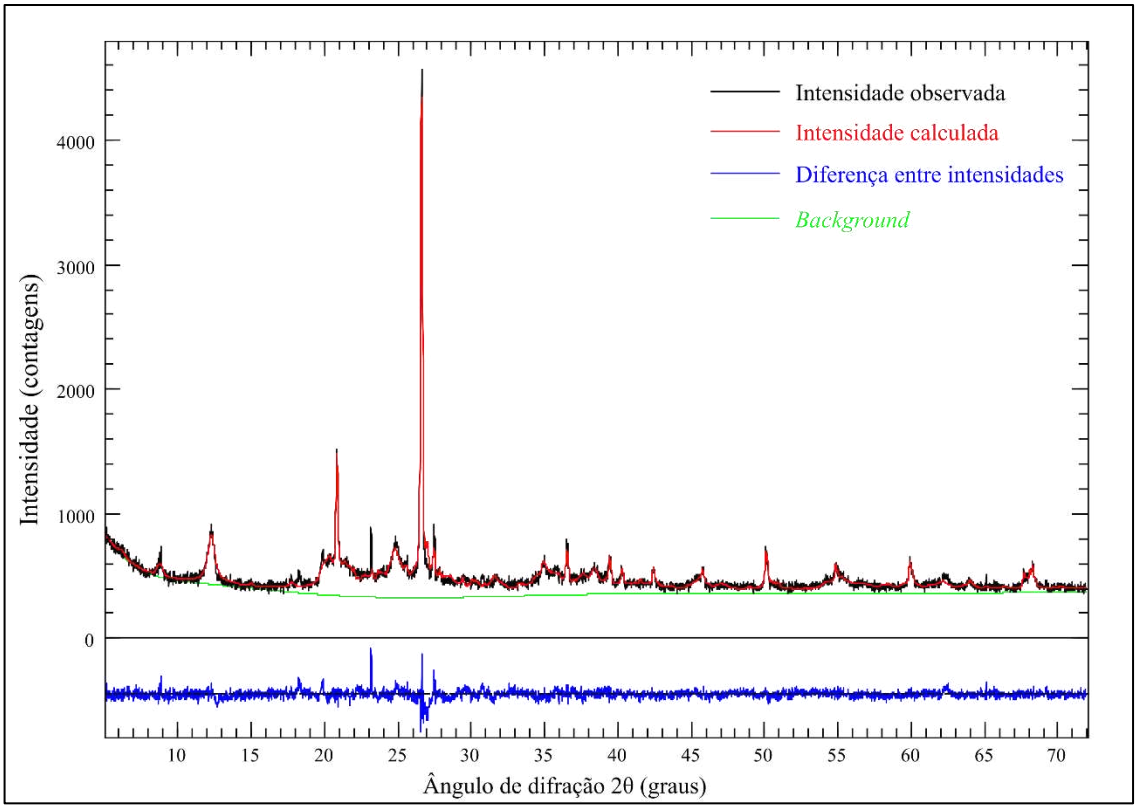
Difratograma 3: profundidade de 21,0 a 31,5 cm



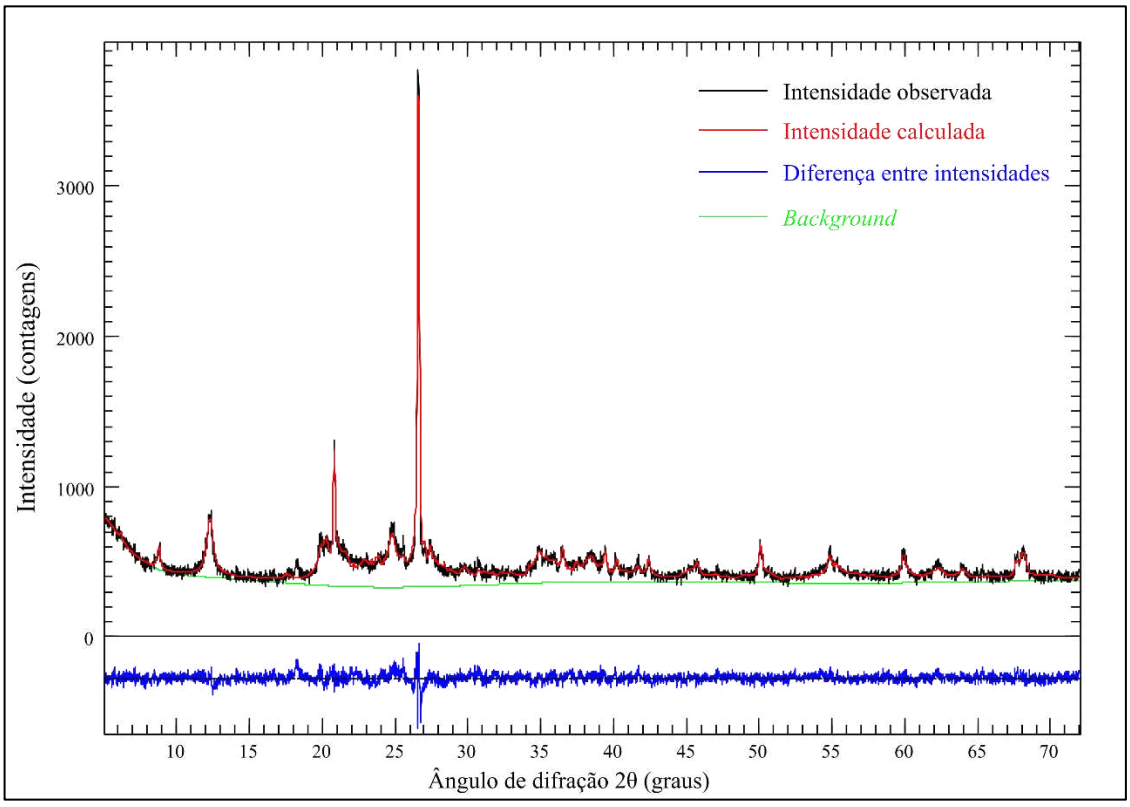
Difratograma 4: profundidade de 31,5 a 42,0 cm



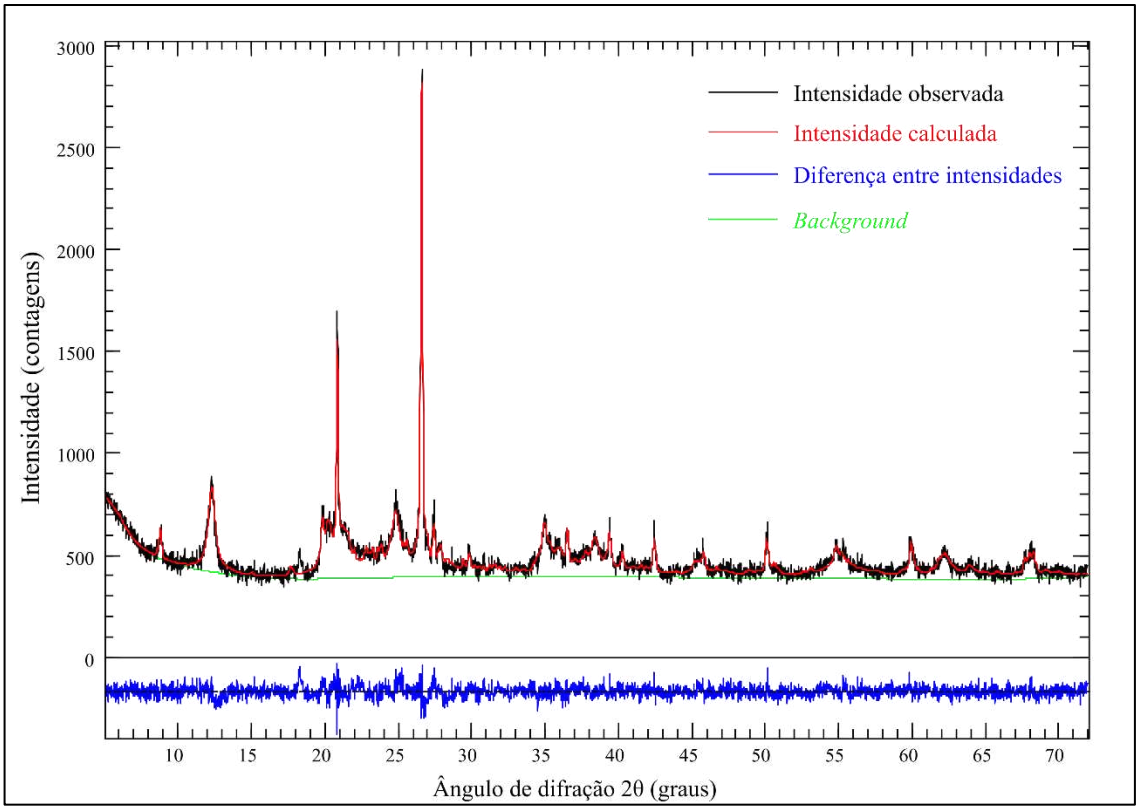
Difratograma 5: profundidade de 42,0 a 52,5 cm



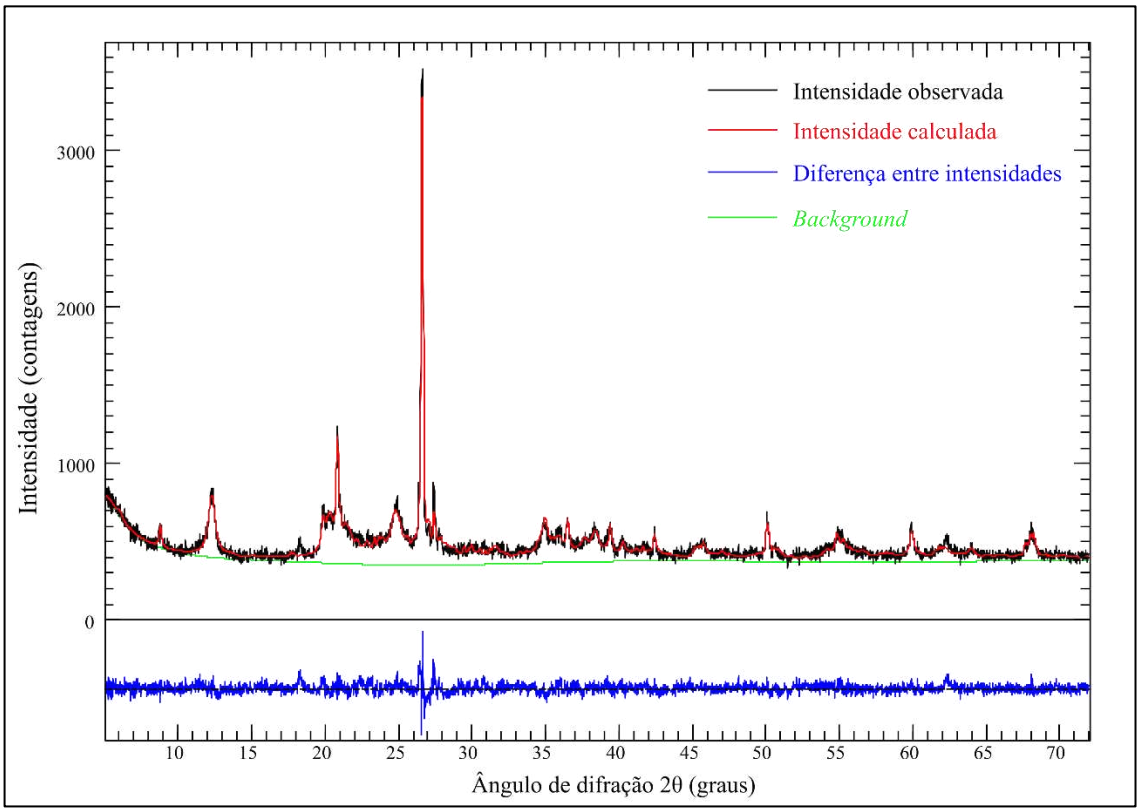
Difratograma 6: profundidade de 52,5 a 63,0 cm



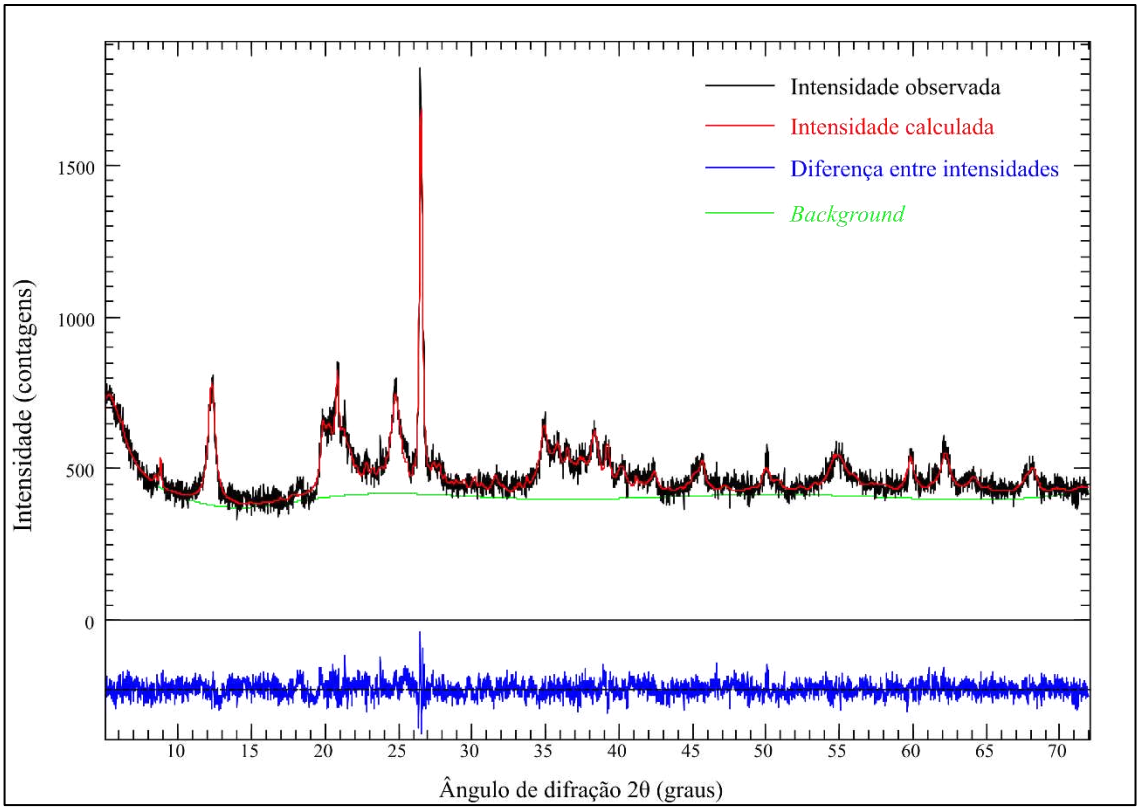
Difratograma 7: profundidade de 63,0 a 73,5 cm



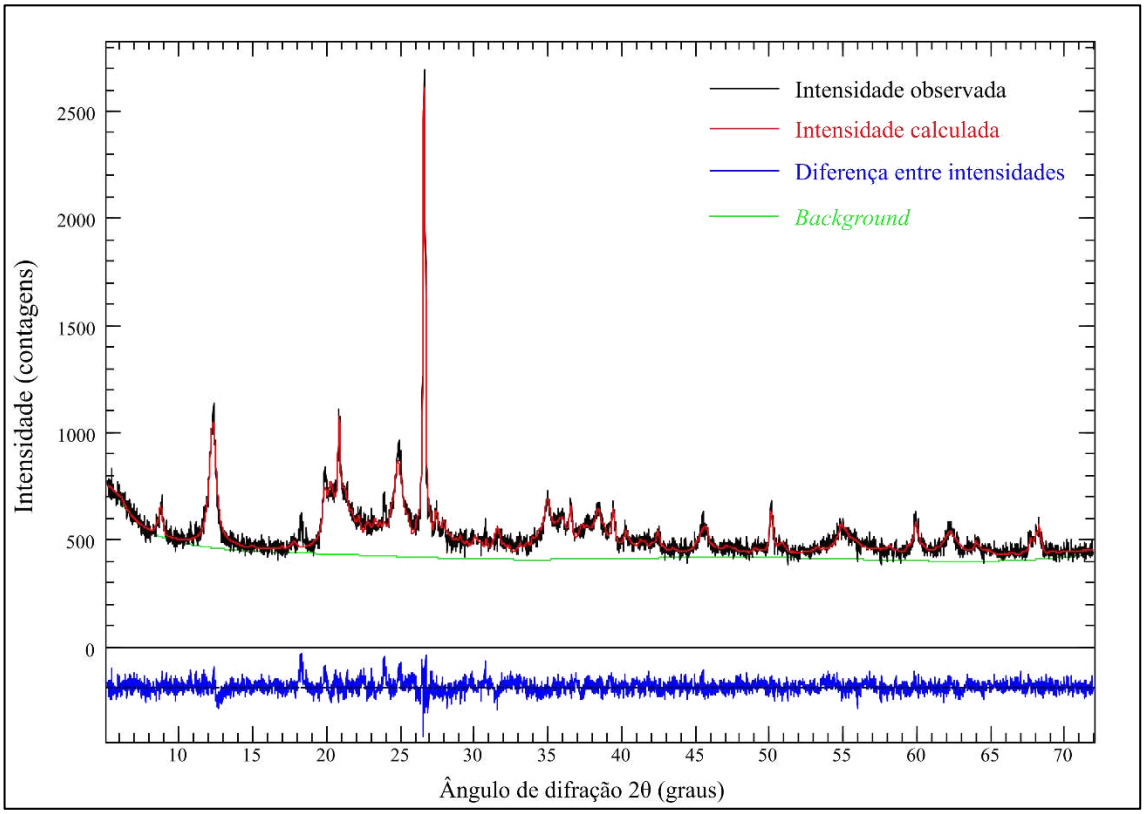
Difratograma 8: profundidade de 73,5 a 84,0 cm



Difratograma 9: profundidade de 84,0 a 94,5 cm



Difratograma 10: profundidade de 94,5 a 105 cm



APÊNDICE 4 - Coeficientes de correlação de Pearson entre a composição química total e as extrações de fósforo

	Na_2O	**MgO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**P_2O_5**	**SO_3**	**K_2O**	**CaO**	**TiO_2**	**Cr_2O_3**	**MnO**	**Fe_2O_3**	**ZrO_2**	**LOI**
TP	-0,268	0,466	0,293	-0,455	-0,216	0,209	-0,230	0,244	0,399	-0,817 **	0,677 *	0,808 **	-0,329	0,873 ***
IP	0,032	0,430	-0,092	-0,470	0,414	0,634 *	-0,276	-0,038	-0,013	-0,707 *	0,162	0,384	0,074	0,422
OP	-0,346	0,184	0,460	-0,086	-0,660 *	-0,327	-0,006	0,326	0,515	-0,351	0,688 *	0,623	-0,455	0,659 *
WSP	-0,541	-0,134	-0,084	-0,431	0,008	-0,166	-0,227	0,196	0,055	-0,329	0,430	0,410	-0,058	0,367
RDP	-0,185	0,135	-0,444	-0,473	0,200	0,098	-0,365	-0,181	-0,386	-0,051	-0,085	-0,132	0,088	-0,096
AAP	0,091	0,395	-0,253	-0,503	0,501	0,705 *	-0,373	-0,240	-0,186	-0,717 *	-0,003	0,219	0,089	0,277
DB	0,077	0,248	-0,515	-0,526	0,557	0,641 *	-0,464	-0,466	-0,459	-0,537	-0,255	-0,091	0,140	-0,024

Nota. *: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$.

Nota. **LOI**: perda por ignição.

ANEXO

ANEXO A – Boletim de análise do Instituto Agronômico (IAC)

INSTITUTO AGRONÔMICO
Centro de P&D de Solos e Recursos Ambientais
Laboratório de Fertilidade do Solo

Av. Barão de Itapura, 1481 – CEP 13020-902 – Campinas/SP – Brasil
Tel: (019) 2137-0750 – labanali@iac.sp.gov.br – www.iac.sp.gov.br

Instituto Agronômico – IAC
PROGRAMA DE QUALIDADE DE ANÁLISE DE SOLO
2022

BOLETIM DE ANÁLISE

Nº 1.007469.1-N

DADOS DO INTERESSADO:

Interessado: RODRIGO ESTEVES ROCHA
Origem: (não informado)
Material: Solo

Nº do Orc.: N/I
Nº da O.S.: 12090
Data de Emissão: 18/10/2023

Nº LAB	Identificação da amostra
13313	1; Não informada
13314	2; Não informada
13315	3; Não informada
13316	4; Não informada
13317	5; Não informada
13318	6; Não informada
13319	7; Não informada

Determinação		UN.	Método	Amostras: 13313	13314	13315	13316	13317	13318	13319
M.O.	Matéria Orgânica	g/dm3		19	23	11	11	19	21	19
pH	pH (CaCl2)	-	Cloreto de Cálcio 0,01	5	5,2	5,3	5,3	5,4	5,4	5,6
H+Al	Hidrogênio + Alumínio	mmolc/dm3	Tampão SMP	27	31	22	18	26	26	22
P	Fósforo (Resina)	mg/dm3	Resina	107	109	94	102	125	108	78
K	Potássio (Resina)	mmolc/dm3	Resina	1,4	1,8	1	1,2	1,1	1,2	1,3
Ca	Cálcio	mmolc/dm3	Resina	28	47	30	26	34	34	38
Mg	Magnésio	mmolc/dm3	Resina	6	11	7	6	8	8	8
S.B.	Soma de Bases	mmolc/dm3		35,4	59,8	38	33,2	43,1	43,2	47,3
C.T.C.	Cap. Troca Catiônica	mmolc/dm3		62,4	90,8	60	51,2	69,1	69,2	69,3
V%	Saturação de Bases	%		57	66	63	65	62	62	68
B	Boro (Água Quente)	mg/dm3	Água Quente	0,31	0,42	0,35	0,19	0,21	0,31	0,21
Cu	Cobre (DTPA)	mg/dm3	DTPA	5,2	9,3	6,2	3,5	6,9	6,6	6,7
Fe	Ferro (DTPA)	mg/dm3	DTPA	356	346	322	261	517	446	329
Mn	Manganês (DTPA)	mg/dm3	DTPA	54,3	71,6	48	20	25,1	33,5	27,6
Zn	Zinco (DTPA)	mg/dm3	DTPA	13,5	22,1	13,9	10,2	18,5	20,8	17

Referência:
* Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. Instituto Agronômico, 2001.

Página 1 de 2

INSTITUTO AGRONÔMICO
Centro de P&D de Solos e Recursos Ambientais
Laboratório de Fertilidade do Solo

Av. Barão de Itapura, 1481 – CEP 13020-902 – Campinas/SP – Brasil
Tel: (019) 2137-0750 – labanali@iac.sp.gov.br – www.iac.sp.gov.br

Instituto Agronômico – IAC
PROGRAMA DE QUALIDADE DE ANÁLISE DE SOLO
MICRONUTRIENTES
GRANULOMETRIA
2022

BOLETIM DE ANÁLISE

N° 1.007469.1-N

DADOS DO INTERESSADO:

Interessado: RODRIGO ESTEVES ROCHA
Origem: (não informado)
Material: Solo

N° do Orc.: N/I
N° da O.S.: 12090
Data de Emissão: 18/10/2023

N° LAB	Identificação da amostra
13320	8; Não informada
13321	9; Não informada
13322	10; Não informada

Amostras:

Determinação		UN.	Método	13320	13321	13322				
M.O.	Matéria Orgânica	g/dm3		16	20	19				
pH	pH (CaCl2)	-	Cloreto de Cálcio 0,01	5,6	6,1	5,9				
H+Al	Hidrogênio + Alumínio	mmolc/dm3	Tampão SMP	19	20	19				
P	Fósforo (Resina)	mg/dm3	Resina	56	85	72				
K	Potássio (Resina)	mmolc/dm3	Resina	1,5	1,7	1,7				
Ca	Cálcio	mmolc/dm3	Resina	33	55	51				
Mg	Magnésio	mmolc/dm3	Resina	8	12	13				
S.B.	Soma de Bases	mmolc/dm3		42,5	68,7	65,7				
C.T.C.	Cap. Troca Catiônica	mmolc/dm3		61,5	88,7	84,7				
V%	Saturação de Bases	%		69	77	78				
B	Boro (Água Quente)	mg/dm3	Água Quente	0,21	0,19	0,23				
Cu	Cobre (DTPA)	mg/dm3	DTPA	5,5	6,8	6,8				
Fe	Ferro (DTPA)	mg/dm3	DTPA	267	301	291				
Mn	Manganês (DTPA)	mg/dm3	DTPA	34,6	77,8	62,7				
Zn	Zinco (DTPA)	mg/dm3	DTPA	12,2	16,5	16,9				

Referência:
* Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. Instituto Agronômico, 2001.

O(s) resultado(s) apresentados refere(m)-se somente à(s) amostra(s) encaminhada(s) ao IAC.
Reproduções deste documento só tem validade se for na íntegra.
Amostragem de responsabilidade do Interessado.

FQ-FER-008.01 Rev.00

Dra. Mônica Ferreira de Abreu
Responsável Técnica - CRQ: 04115668