



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

**ESPECIAÇÃO DO FÓSFORO EM RIOS URBANOS: UM
ESTUDO DE CASO DOS RIOS TUCUNDUBA E
TAMANDARÉ, BELÉM/PARÁ**

Dissertação apresentada por:

MARCUS VINICIUS RODRIGUES COIMBRA

Orientador: Prof^a Dr^a Sury de Moura Monteiro (UFPA)

BELÉM –PARÁ

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

**ESPECIAÇÃO DO FÓSFORO EM RIOS URBANOS: UM
ESTUDO DE CASO DOS RIOS TUCUNDUBA E
TAMANDARÉ, BELÉM/PARÁ**

Dissertação apresentada por:

MARCUS VINICIUS RODRIGUES COIMBRA

Orientador: Prof^a Dr^a Sury de Moura Monteiro (UFPA)

BELÉM –PARÁ

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

- C652e Coimbra, Marcus Vinicius Rodrigues.
Especiação do fósforo em rios urbanos : um estudo de caso dos
rio Tucunduba e Tamandaré, Belém/Pará / Marcus Vinicius
Rodrigues Coimbra. — 2023.
xiii, 49 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof^a. Dra. Sury de Moura Monteiro
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em
Oceanografia, Belém, 2023.
1. Fósforo. 2. Sedex. 3. Eutrofização. 4. Poluição de rios .
5. Centros urbanos. I. Título.

CDD 551.466



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Oceanografia

ESPECIAÇÃO DO FÓSFORO EM RIOS URBANOS: UM ESTUDO DE CASO DOS RIOS TUCUNDUBA E TAMANDARÉ, BELÉM/PARÁ

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

MARCUS VINICIUS RODRIGUES COIMBRA

**Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Oceanografia na Área de
SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS, Linha de pesquisa PROCESSOS EM
SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS**

Data de Aprovação: 24 / 05 / 2023

Banca Examinadora:

Prof.ª Dr.ª Sury Monteiro
Orientadora - UFPA

Prof.º Dr.º Marcelo Rollnic
Membro - UFPA

Prof.º Dr.º Sarita Loureiro
Membro - UFPA

Prof.º Dr.º Carlos Noriega
Membro - UFPE

AGRADECIMENTOS

O maior privilegio que eu carrego nessa vida é estar cercado por pessoas que me apoiam e torcem por mim incondicionalmente, a elas meus agradecimentos.

A Camila, Clarissa, Erika, Gabi, Luciana e Renê, agradeço pelos risotos feitos, pix emprestados, memes enviados, pelos rolês marcados e até mesmo os cancelados. Agradeço por terem comemorado comigo meus melhores momentos e principalmente por estarem do meu lado nos piores momentos. Eu teria um ADP se não tivesse vocês em minha vida. Obrigado.

Aos meus mais que amigos de profissão, meus FRIENDS, Alexandre, Bárbara, Bruna, Carol, Irla, Luma, Micaela e Priscila, agradeço por esses 10 anos de amizade e companheirismo.

A Concy, Juliana, Júnior e meu filho Rafael, meu tempo na 444 não teria sido o mesmo sem vocês. Obrigado por todos os almoços compartilhados, por todos os nossos recebidos, por terem tornado tudo tão mais leve, mas acima de tudo, obrigado por terem entrado na minha vida.

A Eluany, seja lá em qual canto desse mundo a gente esteja, você será a eternamente a minha pessoa, obrigado por estar na minha vida.

As minhas amizades mais antigas e sagradas, Ana Valéria, Douglas, Isadora, Layla, Núbia e Taymã, quando estou com vocês é como se o tempo parasse, como se nós ainda fôssemos aqueles adolescentes que se conheceram 15 anos atrás no NPI. Que continuemos assim, se catitando e cheirando pra sempre.

Ao meu amigo Gabriel que trilhou comigo a jornada pelo Tucunduba e Tamandaré, muito obrigado pelo companheirismo em campo e em laboratório. Pelas trocas e aprendizados, mas principalmente, obrigado pela amizade.

A Deise e Elaine, agradeço pelos lanches e cafés, pelas fofocas e pela perturbação. Obrigado por tornarem os últimos meses do mestrado tão mais leves.

No sol e na chuva, em um barco e em uma ponte, a realização dos campos só foi possível graças à ajuda de Acsa, Biele, Caio, Deise, Fabrício, Fernando, Nick, Leandrinho, Ramilly e Samile. Muito obrigado.

Agradeço ao Rafael Aquino pelo tempo e empenho que dedicou em me ensinar e me ajudar durante as análises laboratoriais do meu trabalho, muito obrigado.

Agradeço a Marília, Maurício, ao professor Maamar El-Robrini, professor Marcelo Rollnic e a professora Silvia Kawakami pelas contribuições dadas durante a execução do meu trabalho.

Agradeço a todo o corpo docente do PPGOC pelos aprendizados passados durante o mestrado.

Agradeço a FAPESPA pela concessão da bolsa de mestrado e ao projeto “Estudo de intervenções em saneamento básico na bacia urbana da estrada nova (PA) como estratégia para segurança alimentar, hídrica e energética” no qual meu trabalho está inserido.

A meu noivo e futuro marido, Leandro, minha vida definitivamente não seria tão feliz se eu não tivesse colado ela na sua. Obrigado por todo o seu apoio, pelo seu incentivo, pelo seu empenho em me ajudar em qualquer momento, até nos campos. Obrigado pelo seu amor.

Por fim e o com maior importância, não só agradeço como dedico esse trabalho a minha orientadora, Sury Monteiro. Eu poderia facilmente passar essas 64 páginas dissertando os motivos pelos quais lhe sou grato. Mas, por hora, agradeço por não ter desistido de mim, mesmo quando eu já tinha desistido. A conclusão do meu mestrado é graças a senhora. Muito obrigado.

*“Eu não tenho arrependimentos
Não há nada para esquecer
Toda dor valeu a pena
Sem fugir do passado
Tentei fazer o que era melhor
Eu sei que mereço isto”*

Madonna

RESUMO

O fósforo (P) é um macronutriente biolimitante que desempenha papel essencial na regulação das funções ecossistêmicas e da produtividade primária em ambientes marinhos e costeiros. No entanto, quando em concentrações excessivas, o P assume papel de poluente, influenciando negativamente o ecossistema e causando a eutrofização. No Brasil a problemática é maximizada em centros urbanos recortados por rios ou canais, onde há intensificação do processo de alteração das condições naturais do ambiente. A especiação de P associada a processos hidrodinâmicos e o tipo de urbanização do ambiente permite identificar o estado de eutrofização destes ambientes. Portanto, o presente estudo busca promover o entendimento sobre a dinâmica da especiação de P em dois rios urbanos, os rios Tucunduba e Tamandaré, situados na região metropolitana de Belém (Norte do Brasil), com o objetivo de avaliar se há variação na especiação do fósforo em diferentes escalas temporais. Para tal, foram realizadas amostragens de material particulado em suspensão (MPS) utilizando duas metodologias distintas: a armadilha de fluxo horizontal (traps portáteis) e de fluxo vertical (traps fixa). Para a extração de P foi adotado o método de extração sequencial SEDEX, que permitiu a extração de cinco formas: P-Ex, P-Fe, P-Au, P-De e P-Org, além de P-Bio. No rio Tucunduba as concentrações de P-Total variaram entre 20,52 a 100,78 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, com predominância da fração P-Fe. Já no rio Tamandaré as concentrações foram de 42,36 a 173,88 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ com predominância P-Au. Assim, foi possível constatar que os rios urbanos Tucunduba e Tamandaré possuem concentrações elevadas de P e suas espécies. Com estes dados, fica claro a necessidade do aprofundamento deste tipo de estudo nestes rios e outros rios urbanos presentes em Belém, bem como a necessidade de políticas que visem a recuperação e preservação desses, afim de mitigar a problemática envolvendo o fósforo e restabelecer a capacidade ecossistêmicas desses ambientes.

Palavras-chave: fósforo; sedex; eutrofização; poluição de rios; centros urbanos.

ABSTRACT

Phosphorus (P) is a biolimiting macronutrient that plays an essential role in regulating ecosystem functions and primary productivity in marine and coastal environments. However, when in excessive concentrations, P assumes the role of a pollutant, negatively influencing the ecosystem and causing eutrophication. In Brazil, the problem is maximized in urban centers cut by canals, where there is an intensification of the process of changing the natural conditions of the environment. The speciation of P associated with hydrodynamic processes and the type of urbanization of the environment allows identifying the eutrophication status of these environments. Therefore, the present study seeks to promote understanding of the dynamics of P speciation in two urban rivers, the Tucunduba and Tamandaré rivers, located in the metropolitan region of Belém (Northern Brazil), with the objective of evaluating whether there is variation in P speciation. phosphorus in urban rivers at different time scales. To this end, samples of suspended particulate matter (SPM) were carried out using two different methodologies: the horizontal flow trap (portable traps) and the vertical flow trap (fixed traps). For the extraction of P, the sequential extraction method SEDEX was adopted, which allowed the extraction of five forms: P-Ex, P-Fe, P-Au, P-De and P-Org, in addition to P-Bio. In the Tucunduba river, Total-P concentrations ranged from 20.52 to 100.78 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, with predominance of the P-Fe fraction. In the Tamandaré River, concentrations ranged from 42.36 to 173.88 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ with P-Au predominance. Thus, it was possible to verify that the urban rivers Tucunduba and Tamandaré have high concentrations of P and its species. With these data, it is clear the need to deepen this type of study in these rivers and other urban rivers present in Belém, as well as the need for policies aimed at the recovery and preservation of these, in order to mitigate the problem involving phosphorus and restore the capacity ecosystems of these environments.

Keywords: phosphorus; sedex; eutrophication; river pollution; urban centers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização da área de estudo, indicando os rios Tucunduba (em azul) e Tamandaré (em vermelho) e seus respectivos pontos de amostragem.	6
Figura 2 - (A) Embarcação de pequeno porte transitando pelo rio Tucunduba durante a maré seca, podendo ser observada as suas planícies de inundação expostas durante essa fase da maré. (B) Trecho da foz do rio durante a fase de maré cheia, o que permite que embarcações de porte maior transitem pelo mesmo. Em ambas as imagens é possível notar a presença da vegetação natural ao entorno do rio. ..	7
Figura 3 - (A) Foz do rio Tamandaré durante a maré seca e (B) durante a maré cheia. (C) Algumas das embarcações que transitam diariamente pelo rio. (D) O leito do rio, predominantemente de concreto, devido as obras de macrodrenagem, coberto por lodo, resíduos sólidos misturados ao sedimento. ...	8
Figura 4 - Resíduos sólidos nos rios Tucunduba (A e B) e Tamandaré (C, D e E).	9
Figura 5 - Esquema da amostragem do MPS-H pela armadilha Traps portáteis de Monteiro <i>et al.</i> (2017).	10
Figura 6 - A e B mostram a aplicação da armadilha de sedimentos Traps no rio Tucunduba, onde A é o momento de posicionamento da armadilha e B a retirada do MPS retido nas redes. C e D mostram a utilização da armadilha no rio Tamandaré, onde C mostra a retirada das redes com MPS retido e D a preparação para recolocada da armadilha.	11
Figura 7 - Esquema do funcionamento da armadilha Traps fixo para captura do MPS-V proposta por Storlazzi <i>et al.</i> (2011).	12
Figura 8 - (A) Amostragem de água com o uso da garrafa oceanográfica de Van Dorn. (B) Analise dos fatores físico-químicos das amostras de água, com uma feita com o uso de uma sonda multi-parâmetros.	13
Figura 9 - Fluxograma descrevendo as etapas do método SEDEX para a extração sequencial do fósforo contido nos sedimentos, modificado de Ruttenberg (1992) e Huerta-Diaz <i>et al.</i> (2005).	15
Figura 10 - Quantidade de MPS, em gramas, retido nas dez redes da armadilha de sedimentos Traps, durante as fases de maré enchente (ENC) e vazante (VAZ) dos períodos seco e chuvoso nos rios Tucunduba e Tamandaré.	22

Figura 11 - Gráfico de análise de componentes principais PC1 e PC2 para as formas de P presentes no MPS e propriedades físico-químicas da água dos rios Tucunduba e Tamandaré.....	35
Figura 12 - Gráfico da análise das coordenadas principais do conjunto de dados completos dos rios Tucunduba e Tamandaré.....	35
Figura 13 - Quantidade de sedimentos retidos na armadilha Traps fixo durante os períodos seco (em verde) e chuvoso (em cinza) dos rios Tucunduba e Tamandaré.....	36
Figura 14 - Comparação entre as concentrações de P-Total, em $\mu\text{mol. g}^{-1}$, associadas aos sedimentos retido nas armadilhas Traps portáteis e fixo dos rios Tucunduba e Tamandaré, durante os períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).....	38
Figura 15 - Distribuição das frações de P (%) associadas aos sedimentos amostrados nas armadilhas Traps portáteis e fixo, durante os períodos amostrais seco e chuvoso.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções das diluições dos extratos das cinco frações de fósforo obtidos após a aplicação do método SEDEX. Para a fração P-Ex não se fez necessária a diluição com H ₂ O deionizada, retirando 100 mL do extrato.	18
Tabela 2 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos pH e OD (mg.L ⁻¹) analisados nas águas dos rios Tucunduba e Tamandaré durante as campanhas dos períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).	21
Tabela 3 - Concentração em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ das diferentes frações de fósforo associadas ao MPS-V dos rios Tucunduba e Tamandaré, durante os períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).	23
Tabela 4 - Comparação dos valores máximos, mínimos e médios de P-Total e suas frações presentes no MPS dos rios Tucunduba e Tamandaré, comparados com estudos da literatura. P-Total é expresso em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e as frações de P expressas em % presentes no sedimentos. TS = Tipo de sedimento, MPS= Material particulado em suspensão, SS=sedimento superficial.	25
Tabela 5 - Matriz de correlação de Pearson para as diferentes frações de P no MPS e parâmetros físico-químicos da água do rio Tucunduba.	32
Tabela 6 - Matriz de correlação de Pearson para as diferentes frações de P no MPS e parâmetros físico-químicos da água do rio Tamandaré.	33
Tabela 7 - Análise dos componentes principais dos rios Tucunduba e Tamandaré, mostrando o padrão de PC1 e PC2.	34
Tabela 8 - Concentração em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ das diferentes frações de fósforo associadas ao sedimento retido na armadilha Traps fixo dos rios Tucunduba e Tamandaré, durante os períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).	37

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
3 MATERIAL E MÉTODOS	5
3.1 ÁREA DE ESTUDO	5
3.2 AMOSTRAGEM	9
3.2.1 Amostragem do MPS-H	9
3.2.2 Amostragem MPS-V	11
3.2.3 Amostragem físico-química	12
3.3 ETAPA LABORATORIAL	13
3.3.1 Determinação do MPS-H	13
3.3.2 Determinação do MPS-V	13
3.3.3 Extração sequencial das espécies de fósforo	14
3.3.3.1 Extração do fósforo fracamente ligado (P-Ex)	16
3.3.3.2 Extração do fósforo ligado aos óxidos de ferro (P-Fe).....	16
3.3.3.3 Extração do fósforo ligado a carbonatos (P-Au).....	17
3.3.3.4 Extração do fósforo ligado a apatita (P-De)	17
3.3.3.5 Extração do fósforo orgânico (P-Org).....	17
3.3.3.6 Fósforo inorgânico (P-Ino).....	18
3.3.3.7 Fósforo total (P-Total).....	18
3.3.3.8 Fósforo biodisponível (P-Bio)	18
3.3.3.9 Análise dos extratos.....	18
3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	19

4 RESULTADO E DISCUSSÃO	20
4.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA	20
4.2 ESPÉCIES DE FÓSFORO ASSOCIADAS AO MPS	22
4.3 CORRELAÇÃO DE PEARSON E ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS	31
4.4 COMPARAÇÃO DO MPS-H E MPS-V	36
5 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um macronutriente biolimitante que desempenha papel essencial na regulação das funções ecossistêmicas e da produtividade primária em ambientes marinhos e costeiros (Xu *et al.* 2021). O P ocorre nos ambientes aquáticos de forma natural e antrópica, estando presente na forma dissolvida, particulada, precipitada e adsorvida aos sedimentos, a matéria orgânica e outras partículas. No entanto, quando em concentrações excessivas, o P assume papel de poluente, influenciando negativamente o ecossistema e causando a eutrofização (Wang *et al.* 2017).

Parte dos ecossistemas costeiros ao redor do mundo estão enfrentando crescentes pressões quanto à poluição causada pelo acréscimo das concentrações de P (Gu *et al.* 2020). Nas últimas três décadas, as pressões antropogênicas nas zonas costeiras ocasionaram um aumento de até três vezes nas concentrações de P de alguns dos maiores rios (Wang *et al.* 2018 e Cozzi *et al.* 2019). Quando comparado com as concentrações de P em rios de pequeno e médio porte, tornaram-se ainda mais elevadas, excedendo valores encontrados em grandes rios (Van Der Zee *et al.* 2007, Eliani-Russak *et al.* 2013). Segundo Pan *et al.* (2020), isso se dá em decorrência das atividades desenvolvidas no entorno de pequenas bacias hidrográficas que muitas vezes carecem de regulamentações rigorosas do governo local e ainda um gerenciamento adequado dos recursos hídricos (Brandeler *et al.* 2019)

No Brasil, Poletto (2011) destaca como problemática nas bacias hidrográficas o lançamento indevido de resíduos sólidos e esgotos domésticos que minimizam os serviços ecossistêmicos disponíveis não só na área das bacias, mas também os rios e corpos d'água adjacentes a ela. A problemática é maximizada em centros urbanos recortados por canais e rios, onde há intensificação do processo de alteração das condições naturais do ambiente. Essas alterações podem ocorrer pela retirada da vegetação original, atividades de navegação e obras de macrodrenagem, que inclui a retificação do curso d'água, alterando assim sua morfologia natural (Pires *et al.* 2014).

As alterações na morfologia natural de um rio urbano podem influenciar o transporte sedimentos em função de suas propriedades físicas (Ha & Park 2012, Kimmerer 2015, Casila *et al.* 2019), da hidrodinâmica do local e do consequente processo de erosão (Kempes *et al.* 2019). Essa dinâmica varia em diferentes escalas temporais, seja em eventos meteorológicos, diariamente e semanalmente, de acordo

com a maré, e sazonalmente. Com isso, os processos podem vir a desequilibrar o sistema de carga de sedimentos, o que gradualmente promove a instabilidade e degradação do ambiente.

Nesta dinâmica sedimentar o material particulado em suspensão (MPS) representa um meio eficaz no transporte de poluentes (Meyer *et al.* 2009, Schwientek *et al.* 2013, Rügner *et al.* 2019). Esses poluentes particulados presentes na água se agregam ao MPS, passando por processos que incluem a adsorção, floculação, transporte e sedimentação ou reciclagem (Buyang *et al.* 2019).

Segundo Zhang *et al.* (2016), quando comparadas, as concentrações de poluentes em sedimentos superficiais tendem a serem maiores do que nos sedimentos em suspensão na coluna d'água. Entretanto, estudos prévios mostram que eventos como de alta descarga fluvial, tempestades e inundações mobilizam uma grande quantidade de sedimentos superficiais, fazendo com que as concentrações de poluentes na coluna d'água aumente (Rügner *et al.* 2019). Este fato foi demonstrado em estudos para transportes de elementos traços como cobre, chumbo, níquel, arsênio e zinco (Chebbo & Gromaire 2004, Nasrabadi *et al.* 2016, Nasrabadi *et al.* 2018) e P (Grayson *et al.* 1996, Stubblefield *et al.* 2007, Spackman Jones *et al.* 2011, Skoulikidis *et al.* 2017).

Diferentes frações de P, orgânicas e inorgânicas, podem ser encontradas associadas ao MPS e ao sedimento de fundo. A fração orgânica de P (P-Org) corresponde em média 30% do P total presente nos sedimentos. A fração inorgânica de P é constituída pelos: Fósforo fracamente ligado (P-Ex), Fósforo associado a óxido ou oxido-hidróxido de ferro e manganês (P-Fe), fósforo antigênico (P-Au) e fósforo detrítico (P-De). O P-Ex é constituído pelos íons ortofosfatos adsorvidos ao MPS. O P-Fe é constituído por íons fosfatos removidos da coluna d'água em direção ao sedimento. O P-Au é formado pelo fósforo ligado ao carbonato de cálcio, ao biomineral apatita biogênica (que forma os ossos, dentes e escamas de peixes) e a fluorapatita carbonática. O P-De são originados do intemperismo das rochas ígneas e metamórficas que constituem a bacia hidrológica, transportadas até o ambiente por águas fluviais. (Meng *et al.* 2014 e Aquino 2014).

Segundo Nguyen *et al.* (2019), os sistemas aquáticos de centros urbanos são frequentemente enriquecidos com P, oriundo de fontes pontuais como esgotos domésticos. O aporte excessivo deste elemento é a principal causa da eutrofização e degradação em ambientes aquáticos (Yu *et al.* 2017, Li *et al.* 2019).

Para a compreensão das pressões causadas pelo P, recentes estudos foram realizados

com o intuito de avaliar a especiação e disponibilidade de fósforo em sedimentos superficiais (Meng *et al.* 2014, Song & Liu 2015, Yang *et al.* 2016, Kang *et al.* 2017, Yang *et al.* 2019). No entanto, quando falamos em região Amazônica, ainda não há literatura que explore o comportamento do P e suas frações.

O monitoramento das frações de P associadas ao material particulado em suspensão, sobretudo na região Amazônica que detém uma das maiores cargas de sedimentos do mundo, é crucial para identificar a fonte e distribuição das espécies de P no ambiente aquático. A compreensão desses processos nos permite obter respostas sobre as pressões causadas pelo P nos ambientes fluviais. Além disso, a especiação do P associada a processos hidrodinâmicos e o tipo de urbanização do ambiente permite identificar o estado de eutrofização destes ambientes. Portanto, o presente estudo busca promover o entendimento sobre a dinâmica da especiação do fósforo em dois rios urbanos, dominados por maré, situados na região metropolitana de Belém (Norte do Brasil).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar se há variação na especiação do fósforo em rios urbanos em diferentes escalas temporais.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1 Avaliar quais as espécies de fósforo apresentam variações temporais, considerando os períodos seco e chuvoso e os estágios de maré;
- 2 Avaliar se as concentrações de fósforo são diferentes nos dois rios urbanos considerando a sazonalidade;
- 3 Comparar as concentrações de fósforo associadas ao MPS considerando o uso de duas armadilhas distintas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está inserida no município de Belém, com área territorial de 1.059,458 km² e 1.432.844 habitantes, localizado às margens da Baía do Guajará na confluência com o Rio Guamá, rio este influenciado pelas marés oceânicas da Baía (IBGE 2016 e Rodrigues Neto *et al.* 2017). Entrecortado por cursos d'água e canais retificados, a região costeira de Belém está localizada no Golfão Amazônico, dominada pelo regime de mesomarés semidiurnas, apresentando duas classificações de terrenos: de Terra-firme e as áreas de várzeas, com níveis topográficos inferiores a 4 metros, estando sujeitas as inundações devido às variações da maré e sazonais (Araújo 2018).

Segundo a classificação de Köppen, o clima do município é tropical chuvoso de monção, com média anual da temperatura do ar de 26°C, com máximas e mínimas variando de 31,5°C a 22°C, e precipitação pluvial media variando de 2500 mm a 4000 mm (Campos *et al.* 2015 e Costa & Blanco 2018).

As amostragens foram realizadas em dois rios urbanos inseridos na cidade, os rios Tucunduba e Tamandaré. Os dois rios são influenciados pelo regime de mesomarés e pela sazonalidade da região, entretanto apresentam características geomorfológicas, hidrológicas e urbanísticas distintas (Figura 1), sendo o Tamandaré um rio macrodrenado e o Tucunduba ainda preservando parte de suas características naturais.



Figura 1 - Localização da área de estudo, indicando os rios Tucunduba (em azul) e Tamarandé (em vermelho) e seus respectivos pontos de amostragem.

A bacia hidrográfica do Tucunduba está localizada a sudoeste de Belém, com área de aproximadamente 10 km² e 14 km de extensão, da qual 40% constituem áreas alagadas. A bacia possui cerca de 250 mil habitantes que ocuparam desordenada as margens dos cursos d'água que a recortam, dentre eles o rio urbano Tucunduba. O rio Tucunduba é o principal canal da bacia de mesmo nome, tendo cerca de 3,6 km de extensão, onde destes 40% sofreram intervenções de obras de macrodrenagem e 60% ainda preservam suas características naturais, com a presença de planícies de inundação e a presença de vegetação original (Rebêlo *et al.* 2018) (Figura 2).



Figura 2 - (A) Embarcação de pequeno porte transitando pelo rio Tucunduba durante a maré seca, podendo ser observada as suas planícies de inundação expostas durante essa fase da maré. (B) Trecho da foz do rio durante a fase de maré cheia, o que permite que embarcações de porte maior transitem pelo mesmo. Em ambas as imagens é possível notar a presença da vegetação natural ao entorno do rio.

O rio urbano Tamandaré faz parte da bacia hidrográfica de mesmo nome. A bacia hidrográfica do Tamandaré possui área total de 1,74 km², da qual aproximadamente 0,6 km² constituem áreas alagáveis que abrangem partes dos bairros da Cidade Velha, Batista Campos e Reduto. A bacia é constituída pelo rio Tamandaré, que possui cerca de 1 km de comprimento, 4 metros de largura e profundidade média 2 m (Costa *et al.* 2016). O substrato do rio é predominantemente composto por concreto devido ao

processo de macrodrenagem, onde ocorreu a retificação do canal e a instalação grades para retenção de macro resíduos próximo a foz, onde ainda há a presença de atividade portuária e uma casa de eventos (Figura 3).

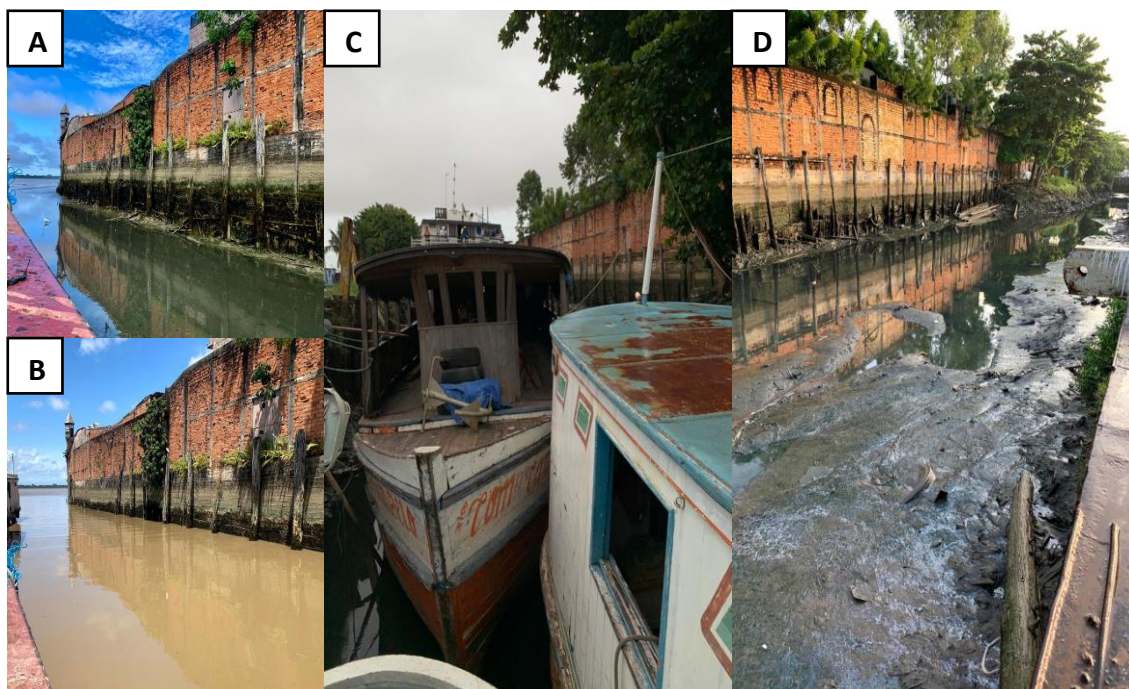


Figura 3 - (A) Foz do rio Tamandaré durante a maré seca e (B) durante a maré cheia. (C) Algumas das embarcações que transitam diariamente pelo rio. (D) O leito do rio, predominantemente de concreto, devido as obras de macrodrenagem, coberto por lodo, resíduos sólidos misturados ao sedimento.

Apesar das distintas características urbanísticas que os rios Tucunduba e Tamandaré apresentem, ambos recebem o aporte de esgotos domésticos não tratados oriundos da cidade, além de descarte de resíduos diretamente em suas águas, sendo notavelmente transportados pelas correntes dos rios (Figura 4).



Figura 4 - Resíduos sólidos nos rios Tucunduba (A e B) e Tamandaré (C, D e E).

3.2 AMOSTRAGEM

As campanhas foram realizadas na foz de dois rios urbanos de Belém/PA, o Tucunduba (-1.4622 S e -48.5064 O) e Tamandaré (-1.4767 S e -48.4536 O), em função do ciclo de maré (enchente e vazante), durante a maré de sizígia no período seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).

Foram realizadas amostragens de MPS utilizando duas metodologias distintas: a armadilha de fluxo horizontal (*traps* portáteis) e de fluxo vertical (*traps* fixa). Como forma de diferenciar o MPS amostrado por esse método será adotado a nomenclatura de MPS-H e MPS-V respectivamente.

As amostragens deste estudo foram realizadas no âmbito do projeto “*Estudo de intervenções em saneamento básico na bacia urbana da estrada nova (PA) como estratégia para segurança alimentar, hídrica e energética*” que é realizado na Bacia Hidrográfica da Estrada Nova (BHEN), Belém/PA.

3.2.1 Amostragem do MPS-H

A armadilha de sedimentos de fluxo horizontal (*traps* portáteis) foi proposta por Kraus & Dean (1987) para cálculo do transporte de sedimento. No Brasil, a metodologia foi aplicada em praias por Fontoura (2004), Soares (2005), Albuquerque *et al.* (2009) e

Ranieri & El-Robrini (2011) para medições da taxa de transporte de sedimentos litorâneos. Monteiro *et al.* (2017) fez uso da metodologia para o estudo do material particulado em suspensão na coluna d'água, para análises geoquímicas.

O *traps* portáteis consiste em uma torre de metal de 1,80 m de comprimento onde podem ser dispostas até 10 redes com malha de poliéster de abertura 63 μm cada,

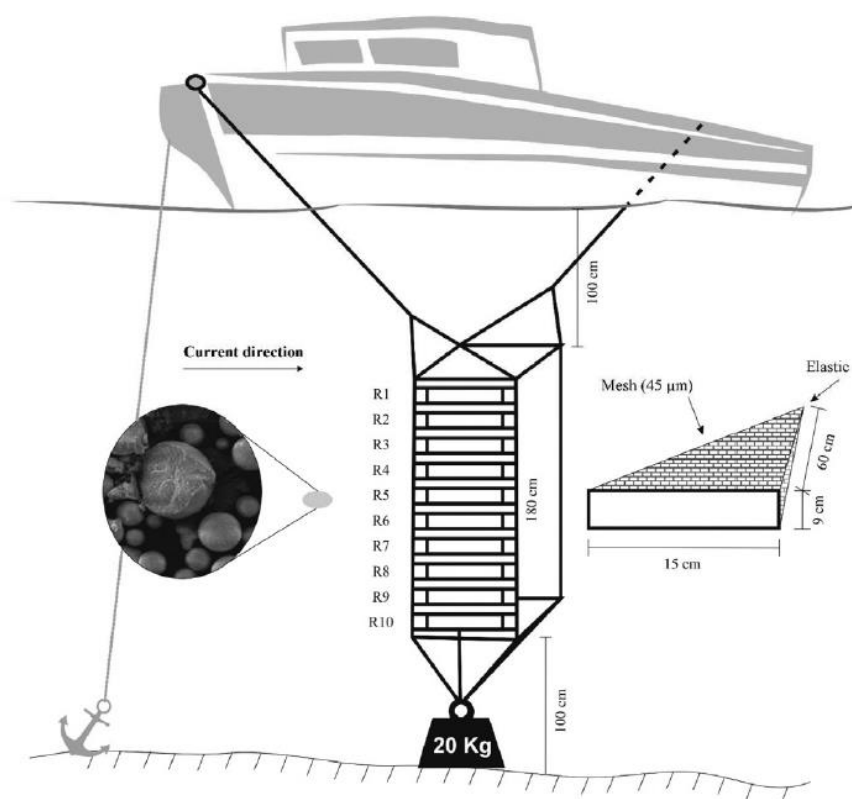


Figura 5 - Esquema da amostragem do MPS-H pela armadilha *Traps* portáteis de Monteiro *et al.* (2017).

permitindo a passagem da água e a retenção dos sedimentos (Figura 5).

A armadilha foi disposta na foz dos dois rios urbanos, com a abertura das redes em sentido contrário ao da corrente, por um período de 2h durante cada estágio da maré, enchente e vazante. Após as amostragens, o material retido nas redes foi acondicionado em recipientes descontaminados para a extração das espécies de fósforo para posteriores (Figura 6).



Figura 6 - A e B mostram a aplicação da armadilha de sedimentos Traps no rio Tucunduba, onde A é o momento de posicionamento da armadilha e B a retirada do MPS retido nas redes. C e D mostram a utilização da armadilha no rio Tamandaré, onde C mostra a retirada das redes com MPS retido e D a preparação para recolocada da armadilha.

3.2.2 Amostragem MPS-V

Para a determinação do fósforo no fluxo vertical de sedimentos foi utilizada uma armadilha de sedimento fixo (*traps* fixo) descrita por Barcellos (1995). O autor fez uso da armadilha para a determinação das concentrações Cádmio e Zinco associados ao MPS-V. A armadilha foi aplicada por D'Aquino *et al.* (2006) em estudos de remobilização de sedimentos em zonas de cultivo de moluscos. Vernâncio (2009) utilizou a armadilha para estudos da taxa de assoreamento em um reservatório. Storlazzi *et al.* (2011) testou a eficiência e os efeitos da armadilha em estudos sobre a sedimentação em recifes de corais.

A armadilha consiste em um tubo de PVC, de dimensões 50 cm de comprimento e 100mm de diâmetro, onde uma das extremidades fechada e a outra aberta para que seja feita a captura do sedimento que desce na coluna d'água, resultando na sedimentação em uma área e tempo conhecidos.

Para a boa eficiência da armadilha deve ser mantida a relação entre altura e diâmetro do tubo, igual a 5 (*aspect ratio*) (Blomqvist & Håkanson 1981). Essa relação impede a ressuspensão do sedimento capturado, mas permite a renovação da água dentro do tubo criando um subambiente com as condições externas (Figura 7).

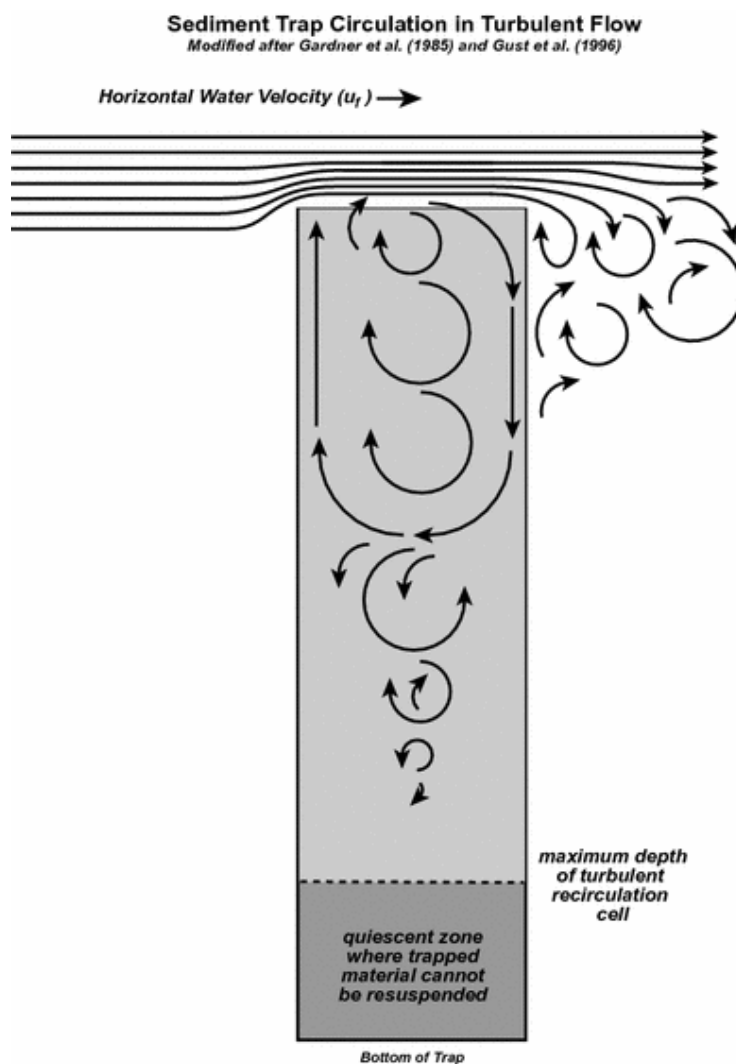


Figura 7 - Esquema do funcionamento da armadilha Traps fixo para captura do MPS-V proposta por Storlazzi *et al.* (2011).

Em campo, a armadilha foi fundeada e retirada na foz dos rios urbanos manualmente durante a baixa mar, permanecendo no local pelo período de 13h. O material sedimentar retido na armadilha foi acondicionado e refrigerado para as subseqüentes análises das espécies de fósforo e da carga de MPS transportado.

3.2.3 Amostragem físico-química

A amostragem de água para análises físico-químicas foi realizada com o auxílio de garrafa hidroceanográfica, do tipo *Van Dorn* (5l), a cada hora ao longo de um ciclo de maré (13h), as quais foram armazenadas em frascos previamente descontaminados e

posteriormente refrigeradas (Figura 8).

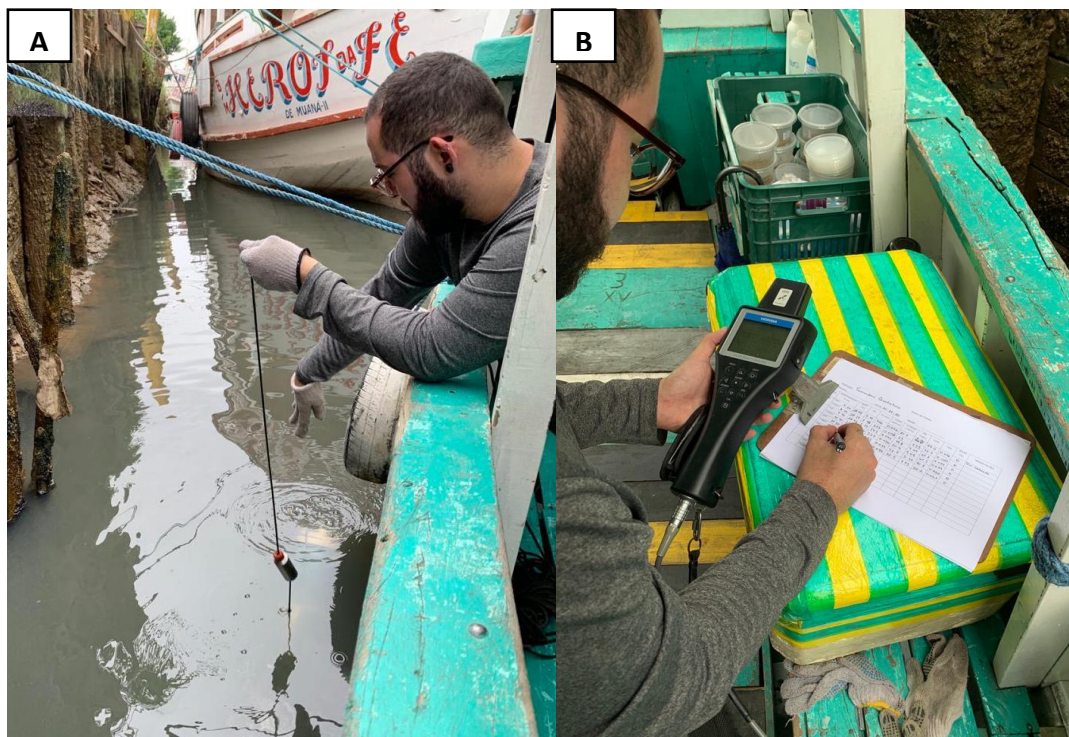


Figura 8 - (A) Amostragem de água com o uso da garrafa oceanográfica de Van Dorn. (B) Análise dos fatores físico-químicos das amostras de água, com uma feita com o uso de uma sonda multi-parâmetros.

3.3 ETAPA LABORATORIAL

3.3.1 Determinação do MPS-H

Em laboratório, o material retido nas redes do *traps* portáteis foi lavado com água deionizada e levado a estufa para secagem a 60°C por 24h. Após seco, o material foi pesado em balança de precisão analítica e separado para as subseqüentes análises de extração das espécies de fósforo.

3.3.2 Determinação do MPS-V

Em laboratório, o material retido nos tubos da armadilha teve seu volume aferido a 200 mL com água deionizada e em seguida divididas em alíquotas de 25 ou 50 mL. As alíquotas foram filtradas através de um sistema de filtração, com o uso filtros de celulose (0,45 μ m de porosidade e 47 mm de diâmetro), previamente descontaminados e pesado (P1), o que permitiu quantificar o material total retido nas armadilhas e o posterior uso deste material para a extração das formas de fósforo.

3.3.3 Extração sequencial das espécies de fósforo

Durante a extração e análise das frações de P, diretrizes estritas de controle de qualidade do laboratório foram seguidas pela implementação de procedimentos operacionais padronizados usando calibração com padrões, análise de reagente em branco e réplicas. A extração e análise de cada parâmetro foram realizadas pelo mesmo operador.

Todos os materiais utilizados durante as análises foram previamente descontaminados com banho em HCl 10% (v/v) por um período de 48h para eliminar qualquer forma de fósforo que possa interferir nos resultados. Após o banho, os materiais foram lavados com água deionizada para a neutralização do ácido.

A extração das espécies de fósforo foi realizada com o sedimento coletado nos *traps*, horizontal e vertical. Os sedimentos retidos nos dois instrumentos foram pesados e levados a estufa por 24h a 60°C e mantidas no dessecador. Em seguida, as amostras foram peneiradas com o auxílio de uma peneira com malha de 63 µm e posteriormente homogeneizadas com o auxílio de um pistilo e um almofariz de porcelana. Após a homogeneização, 0,5g das amostras foram separados em erlenmeyers (125 mL) para o início do processo de extração das formas de fósforo.

Para a extração do fósforo foram adotadas as metodologias propostas por Ruttenber (1992) e Huerta-Diaz *et al.* (2005), o método de extração sequencial SEDEX. O método permite a extração de cinco formas de fosforo, quatro dessas formas inorgânicas e mais a fração orgânica, sendo elas: o fosforo fracamente ligado (P-Ex), o fósforo ligado aos oxi-hidróxidos de ferro (P-Fe), o fósforo ligado à apatita biogênica, apatita antigênica e ao CaCO₃ (P-Au), o fósforo ligado à apatita detrítica (P-De) e o fósforo orgânico (P-Org). Os valores obtidos para cada uma das frações citadas permitiram os cálculos das frações de fósforo total (P-Total) e a fração do fósforo biodisponível (P-Bio) (Figura 9).

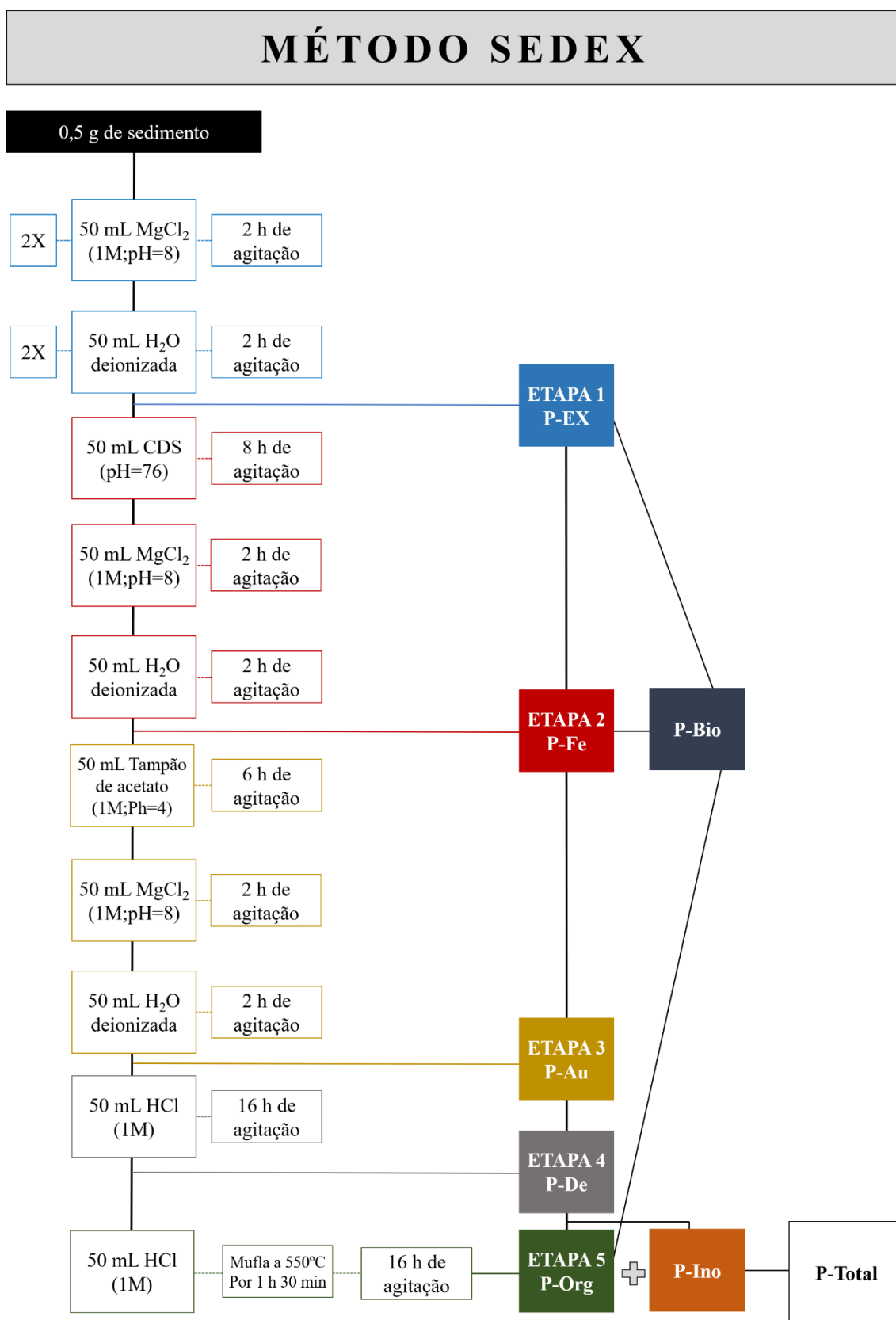


Figura 9 - Fluxograma descrevendo as etapas do método SEDEX para a extração sequencial do fósforo contido nos sedimentos, modificado de Ruttenberg (1992) e Huerta-Diaz *et al.* (2005).

3.3.3.1 Extração do fósforo fracamente ligado (P-Ex)

Foram adicionados aos Erlenmeyer contendo as amostras de sedimento 50 ml de solução de MgCl_2 (1 M, pH=8, ajustado com 15 a 19 gotas de NaOH 1M com pipeta Pasteur) e mantido em agitação constante por 2h. Em seguida, as amostras foram transferidas para tubos do tipo Falcon e levadas a centrifuga por 10 min a 4000 rpm. Após este tempo o sobrenadante foi transferido para um erlenmeyer e identificado como extrato P-Ex. O procedimento descrito foi repetido, com o resíduo gerado, totalizando 4h de extração com o MgCl_2 . Após isso, o resíduo restante foi lavado com água deionizada (50ml) e colocado em agitação constante por 2h, em seguida centrifugado por 10 min a 4000 rpm e transferido para um erlenmeyer identificado, contendo o extrato P-Ex. Esse procedimento foi realizado novamente, completando 4h de lavagem com água deionizada.

Após as 8h de extração, o extrato P-Ex (200ml) foi acidificado com HCl 1M até atingir pH 2 (aproximadamente 15 gotas), nessas condições de pH ocorrem a quebra dos complexos de MgPO_4 , se obtendo as condições ideais para a reação dos ortofosfatos com o molibdato, possibilitando a análise dos extratos.

3.3.3.2 Extração do fósforo ligado aos óxidos de ferro (P-Fe)

Para o P-Fe foi utilizado o resíduo da etapa anterior, onde 50 mL de solução CDB (citrato de sódio 0,22 M; bicarbonato de sódio 0,11 M; diatomito de sódio 0,13 M) a pH = 7,6 foram adicionados ao resíduo e mantido sob agitação constante por 6 h. Em seguida, a amostra foi centrifugada por 10 min a 4000 rpm. Após isso, a amostra foi transferida para um erlenmeyer identificado como extrato P-Fe.

Após as 6 h de extração com a solução de CDB, foi feita uma extração com 50 mL de MgCl_2 1 M durante 2 h, esse passo auxilia na dissolução por completa do fósforo que possa ter se adsorvido no particulado. Por fim, foi feita a lavagem de com 50 ml de água destilada, por 2h.

Devido à interferência que possa ser causada pela reação do citrato com o molibdato de amônio, se faz necessária a realização de um tratamento para eliminar ou minimizar essa reação. Para este tratamento foi aplicado o método descrito por Huerta-Diaz *et al.* (2005).

Em frasco de polietileno, previamente pesado, adicionou-se 10 ml da solução do extrato de P-Fe. O frasco foi novamente pesado e adicionado a ele 0,5 ml de NaOH (10

M). Em seguida o frasco foi fechado e agitado, até a formação de um precipitado branco ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Os frascos contendo o precipitado foram levados a centrifuga por 30 min a 4000 rpm, o sobrenadante foi descartado e ao precipitado foi adicionado 10 ml de $\text{NH}_4(\text{OH})$ 10% (v/v) para lavagem com auxílio de um agitador vortex. Após isso, foi feita novamente a centrifugação da amostra, onde o sobrenadante foi descartado e repetido o procedimento de lavagem com $\text{NH}_4(\text{OH})$ 10% (v/v) com o precipitado para a completa remoção do CDB. Após as lavagens 10 ml de HCl 10% (v/v) foram adicionados ao precipitado, que foi levado ao agitador vortex para total solubilização. Por fim, efetuou-se a pesagem e cálculos para determinar o extrato contendo o P e posterior análise.

3.3.3.3 Extração do fósforo ligado a carbonatos (P-Au)

Utilizando os resíduos do passo anterior, adicionou-se 50 mL de uma solução tampão (ácido acético/acetato de sódio a $\text{pH} = 4$), mantido em agitação por 6 h continuas em uma mesa agitadora, em seguida centrifugado e transferido o sobrenadante para um erlenmeyer, identificado como extrato P-Au. Em seguida, foi realizada a extração com 50 mL de MgCl_2 1 M ($\text{pH} = 8$) por 2 horas, o que ajudou a recuperar o fósforo adsorvido secundariamente. Por fim, foi feita uma lavagem com água deionizada (50 mL), por 2 horas seguida da análise do extrato.

3.3.3.4 Extração do fósforo ligado a apatita (P-De)

Para extração P-De foram adicionados ao resíduo do passo anterior 50 mL de HCl (1 M), mantidos em agitação constante por 16 h, sendo devidamente centrifugado e transferido o sobrenadante para um erlenmeyer identificado seguido da análise do extrato.

3.3.3.5 Extração do fósforo orgânico (P-Org)

O resíduo final foi transferido para um cadinho de porcelana e levado para um forno mufla para calcinação por 1h30min a 550°C , para a completa remoção da matéria orgânica. Em seguida, o cadinho foi mantido em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram transferidas para erlenmeyers, onde se adicionou 50 ml de HCl (1 M), sendo mantidas sob agitação constante por 16 h e em seguida centrifugados 10 min a 4000 rpm para retirada do extrato P-Org e

posterior análise.

3.3.3.6 Fósforo inorgânico (P-Ino)

O fósforo inorgânico é composto pelas somas das frações indicadas na equação abaixo:

$$P - \text{Ino} = (P - \text{Ex}) + (P - \text{Fe}) + (P - \text{Au}) + (P - \text{De})$$

3.3.3.7 Fósforo total (P-Total)

A somatória das frações P-Ino e P-Org forneceu o valor do Fósforo total (P-Total), indicado na equação abaixo:

$$P - \text{Total} = (P - \text{Ino}) + (P - \text{Org})$$

3.3.3.8 Fósforo biodisponível (P-Bio)

O valor do fósforo biodisponível foi obtido pela equação abaixo:

$$P - \text{Bio} = (P - \text{Ex}) + (P - \text{Fe}) + (P - \text{Org})$$

3.3.3.9 Análise dos extratos

Para a análise dos extratos obtidos pós aplicação do método SEDEX, foi feito uso de um adaptado da metodologia proposta por Hansen & Koroleff (1999), que consiste na técnica de espectrométrica do azul de molibdato. Para isso, foram usadas concentrações maiores de reagentes e, inicialmente, foi feita a filtração dos extratos para eliminar quaisquer resíduos que possam interferir e superestimar as concentrações de ortofosfatos. As alíquotas dos extratos filtrados foram transferidas para provetas volumétricas e diluídas (Tabela 1).

Tabela 1 - Proporções das diluições dos extratos das cinco frações de fósforo obtidos após a aplicação do método SEDEX. Para a fração P-Ex não se fez necessária a diluição com H₂O deionizada, retirando 100 mL do extrato.

Fração de P	Volume do extrato (mL)	Volume de H ₂ O deionizada (mL)	Proporção (extrato:H ₂ O)
P-Ex	100	-	-
P-Fe	10	40	1:4
P-Au	10	80	1:8
P-De	5	110	1:20
P-Org	10	40	1:4

Após a diluição dos extratos, com o auxílio de uma pipeta de vidro Pasteur, foram adicionas a cada extrato 2 mL da mistura de reagentes (molibdato de amônio 0,05 M; ácido sulfúrico 9 M; antimonil tartarato de potássio 0,4 M) e 2 mL de ácido ascórbico (0,4 M), mantidos sobre agitação manual constante. Após tempo de pausa dos reagentes, 20 min e no máximo 30 min, uma alíquota de cada extrato foi transferida para uma cubeta de vidro, com comprimento óptico de 1 cm, realizadas as leituras de absorbância no espectrofotômetro de absorção da luz visível, no comprimento de onda de 880 nm.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a avaliação das espécies de fósforo associadas ao MPS coletados na armadilha *traps* portátil foi aplicada a análise de estatísticas multivariadas com o auxílio do programa Origin. Foi realizada a análise dos componentes principais (PCA), Análise de Coordenadas Principais (PCO) e correlação de *Pearson*, considerando espécies, período de coleta e os rios urbanos (Tucunduba e Tamandaré).

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA

No rio Tucunduba, durante o período seco, o pH e OD (mg.L^{-1}) apresentaram valores médios de $7,88 \pm 0,31$ e $3,71 \pm 1,22 \text{ mg.L}^{-1}$ na vazante e $8,09 \pm 0,14$ e $4,63 \pm 1,85 \text{ mg.L}^{-1}$ na enchente. No período chuvoso, esses valores variaram de $6,81 \pm 0,58$ e $4,66 \pm 3,73 \text{ mg.L}^{-1}$ para a vazante e $7,07 \pm 0,81$ e $4,03 \pm 1,45 \text{ mg.L}^{-1}$ para a enchente

No rio Tamandaré os valores médios de pH e OD no período seco (mg.L^{-1}) foram, respectivamente, de $8,02 \pm 0,23$ e $4,22 \pm 0,84 \text{ mg.L}^{-1}$ para a vazante e $8,02 \pm 0,23$ e $3,27 \pm 1,02 \text{ mg.L}^{-1}$ para a enchente. No período chuvoso, esses valores foram de $7,06 \pm 0,26 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,46 \pm 0,82$ para a vazante e $7,22 \pm 0,18$ e $3,18 \pm 1,32 \text{ mg.L}^{-1}$ para a enchente. Os dados físico-químicos de ambos os rios são apresentados na (Tabela 2).

Tabela 2 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos pH e OD (mg.L⁻¹) analisados nas águas dos rios Tucunduba e Tamandaré durante as campanhas dos períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).

	TUCUNDUBA								TAMANDARÉ							
	Seco				Chuvoso				Seco				Chuvoso			
	Vazante		Enchente		Vazante		Enchente		Vazante		Enchente		Vazante		Enchente	
	pH	OD (mg.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)
Máx.	8,18	6,03	8,24	6,83	7,64	17,16	8,73	7,37	8,46	4,96	8,38	5,97	7,53	3,95	7,67	5,37
Mín.	7,30	1,05	7,78	0,15	5,85	0,96	5,10	2,16	7,75	1,42	7,70	2,24	6,67	1,22	7,04	1,52
Méd.	7,88	3,71	8,09	4,63	6,81	4,66	7,07	4,03	8,02	4,22	8,02	3,27	7,06	2,46	7,22	3,18
Desv.	±0,31	±1,22	±0,14	1,85	±0,58	±3,73	±0,81	±1,45	±0,23	±0,84	±0,23	±1,02	±0,26	±0,82	±0,18	±1,32

4.2 ESPECIES DE FÓSFORO ASSOCIADAS AO MPS

No rio Tucunduba, durante o período seco, a quantidade de MPS retida nas redes da armadilha móvel variou de $17,51 \pm 0,32$ g na fase de maré enchente a $32,67 \pm 0,70$ g na fase de maré vazante. Durante o período chuvoso a variação foi de $67,18 \pm 2,12$ g na fase de maré enchente a $25,48 \pm 1,40$ g na fase de maré vazante.

Em comparação, no rio Tamandaré as quantidades de sedimentos retidos na armadilha foram expressivamente menores. Durante o período seco, foram retidas $10,84 \pm 0,31$ g e $12,29 \pm 0,30$ g de sedimentos na enchente e na vazante, respectivamente. Já durante o período chuvoso, a quantidade de sedimentos variou de $20,06 \pm 0,39$ g a $24,48 \pm 1,38$ g na enchente e na vazante, respectivamente (Figura 10).

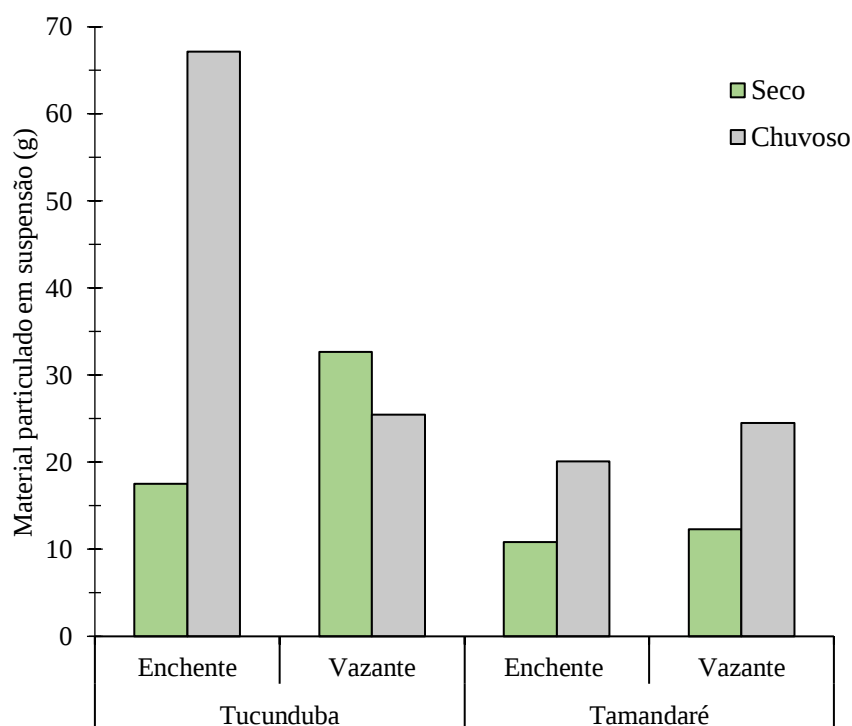


Figura 10 - Quantidade de MPS, em gramas, retido nas dez redes da armadilha de sedimentos *Traps*, durante as fases de maré enchente (ENC) e vazante (VAZ) dos períodos seco e chuvoso nos rios Tucunduba e Tamandaré.

O uso da armadilha de sedimentos mostrou eficiência na coleta de material suficiente para a realização de análises SEDEX, independente do período de amostragem, atendendo, assim, a proposta de sua utilização.

A variação do P-Total e de suas frações contidas no MPS-V dos rios Tucunduba e Tamandaré são apresentadas na (Tabela 3).

Tabela 3 - Concentração em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ das diferentes frações de fósforo associadas ao MPS-V dos rios Tucunduba e Tamandaré, durante os períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).

	TUCUNDUBA								TAMANDARÉ							
	Seco				Chuvoso				Seco				Chuvoso			
	Máx.	Mín.	Méd.	Desv.	Máx.	Mín.	Méd.	Desv.	Máx.	Mín.	Méd.	Desv.	Máx.	Mín.	Méd.	Desv.
P-Ex	33,51	20,39	25,89	±3,81	10,59	3,97	7,71	±2,42	20,66	13,51	17,35	±3,25	46,49	39,86	42,84	±2,58
P-Fe	48,47	28,34	38,77	±6,39	24,50	15,09	18,21	±3,15	4,50	0,13	2,35	±2,09	34,70	28,47	31,19	±1,75
P-Au	18,80	5,03	12,74	±4,93	0,39	0,00	0,10	±0,15	27,55	23,44	24,56	±1,49	96,68	85,16	90,82	±5,07
P-De	0,00	0,00	0,00	±0,00	0,00	0,00	0,00	±0,00	3,31	2,11	2,84	±0,40	3,04	0,39	1,32	±0,86
P-Org	0,00	0,00	0,00	±0,00	0,26	0,00	0,07	±0,10	4,23	2,91	3,41	±0,43	4,10	1,72	2,78	±0,73
P-Ino	100,78	53,76	77,40	±14,70	31,12	20,52	26,02	±3,38	55,88	39,32	47,10	±6,79	172,17	160,78	166,17	±3,01
P-Total	100,78	53,76	77,40	±14,70	31,38	20,52	26,08	±3,44	60,11	42,36	50,51	±7,22	173,88	164,88	168,95	±2,47
P-Bio	81,98	48,73	64,66	±9,77	31,38	20,52	31,38	±3,34	29,39	16,67	23,10	±5,76	81,97	81,67	76,81	±2,58

Segundo os estudos de Yang *et al.* (2016) e Dan *et al.* (2020), quando comparadas com sedimentos de granulometria grossa ($> 63 \mu\text{m}$), sedimentos finos ($< 63 \mu\text{m}$) possuem maior afinidade a ligação com P. Isso se deve principalmente à sua área de superfície, que proporciona o processo de adsorção de ao P e suas espécies. Além disso, Quartel *et al.* (2007); Sulochanan *et al.* (2022), afirmam que rios com presença de vegetação são mais propícios ao acúmulo de P, visto que a presença da vegetação atua diminuindo a velocidade da água e atenuando a ação das ondas, condicionando condições hidrodinâmicas propícias ao aprisionamento de sedimentos e acúmulo de P.

Grande parcela do P presente nos ambientes aquáticos costeiros é associada ao material particulado em suspensão, entretanto, a literatura se concentra em estudos relacionados ao P e suas espécies associadas ao sedimento superficial. Segundo Zhang *et al.* (2010), os sedimentos são os maiores reservatórios de P e suas formas no ambiente aquático. Como indicado por Kor *et al.* (2021), os processos de dessorção, dissolução e ressuspensão são os principais responsáveis pela liberação do P associado as partículas de sedimentos para a coluna de água sobrejacente. Aliado a isso, Karl (2014) apontou a ação de microrganismos presentes da água que vem sendo associados a ciclagem do P, atuando nos processos de absorção e transporte de P-Inorg, síntese e assimilação em várias moléculas orgânicas, degradação e mineralização de P-Org.

Os conteúdos de P-Total nos rios Tucunduba e Tamandaré variaram de 20,52 a 100,78 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e 42,36 a 173,88 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, estes valores são superiores aos valores observados nos estudos de Mao *et al.* (2021), Dan *et al.* (2020), Yang *et al.* (2019), Yang *et al.* (2018), Sudheesh *et al.* (2017), Zhang *et al.* (2016), Berbel *et al.* (2015), Yang *et al.* (2015) e Aquino (2014), porém inferiores aos valores observados no estudo de Matuszewska & Bolalek (2008) (Tabela 4). O conteúdo de P-Total em sedimentos varia de acordo com o local, que é influenciado pelas características ambientais da área, localização geográfica, atividades antrópicas, características de captação, entre outras (Chen *et al.* 2021).

Tabela 4 - Comparação dos valores máximos, mínimos e médios de P-Total e suas frações presentes no MPS dos rios Tucunduba e Tamandaré, comparados com estudos da literatura. P-Total é expresso em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e as frações de P expressas em % presentes no sedimentos. TS = Tipo de sedimento, MPS= Material particulado em suspensão, SS=sedimento superficial.

Local	TS	P-Total ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	P-Ex (%)	P-Fe (%)	P-Au (%)	P-De (%)	P-Org (%)	P-Ino (%)	P-Bio (%)	Referencia
Rio Tucunduba (Belém/PA-Brasil)	MPS	20,52 - 100,78	29,56 - 33,45	50,09 - 69,82	0,38 - 16,46	-	0 - 0,27	99,77 - 100	83,54 – 99,61	Presente estudo
Rio Tamandaré (Belém/PA-Brasil)	MPS	42,36 - 173,88	25,36 - 34,35	4,65 - 18,46	48,62 - 53,76	0,78 - 5,62	1,65 - 6,75	93,25 - 98,35	45,46 – 45,73	Presente estudo
Costa de Jiangsu (China)	SS	6,89 - 27,9	8,49	9,26	28,53	44,04	9,68	90,32	11 - 39	Mao <i>et al.</i> (2021)
Sistema estuarino do rio Cross (Nigireia)	SS	9,21 - 18,2	6	31	37	25	13	87	34 - 60	Dan <i>et al.</i> (2020)
Mar Maowei (China)	SS	4,06 - 33,33	1,4 - 27,1	5,8 - 48,8	0,5 - 18,5	2,5 - 27,7	20,9 - 46,8	53,2 - 79,1	70 – 95,9	Yang <i>et al.</i> (2019)
Plataforma continental do Mar da China	SS	5,10 - 18,79	5,7 - 13,9	3,3 - 11,5	14,1 - 31,5	27,4 - 58,3	7,2 - 32	68 - 92,8	17,9 – 55,7	Yang <i>et al.</i> (2018)
Plataforma continental do Mar Árábico	SS	6,74 - 34,87	1,5 - 4	1 - 8	44 - 86	8 - 36	1 - 37	63 - 99	-	Sudheesh <i>et al.</i> (2017)
Baía de Sishili (China)	SS	12,66 - 25,59	1,9 - 3,2	7,4 - 9,5	9,7 - 15,6	45,9 - 54,6	3,1 - 12,4	87,6 - 96,9	-	Zhang <i>et al.</i> (2016)
Estuário de Santos-São Vicente (São Paulo, Brasil)	SS	3,80 - 74,11	5,1 - 27,1	21 - 53	4 - 17	7 - 34	10 - 47	53 - 90	-	Berbel <i>et al.</i> (2015)
Estuario do rio Yangtze (China)	SS	9,70 - 21,75	-	5,4 - 24,3	9,1 - 21,1	33,5 - 75	5 - 30,4	69,6 - 95	-	Yang <i>et al.</i> (2015)
Estuario do Rio Coreauí (Ceará-PE, Brasil)	SS	15,1	19,33	30	15,33	12	23,33	76,67	-	Aquino (2014)
Golfo de Gdansk (Mar Báltico)	SS	1,75 - 975,17	1 - 6	6 - 23	10 - 20	-	30 - 50	50 - 70	-	Matuszewska & Bolalek (2008)

O ciclo biogeoquímico em rios urbanos é diretamente condicionado pelas atividades antrópicas devido à presença adjacente de áreas industriais e residenciais. Esses rios acabam por se tornarem um grande sumidouro para águas residuais que, além de conterem concentrações elevadas de metais pesados e poluentes orgânicos, possuem concentrações excessivas de nutrientes, alterando as características biogeoquímicas naturais do ambientais (Ge *et al.* 2020).

Ao decorrer dos últimos anos, foi presenciado a intensificação do processo de poluição antropogênica, que como consequência alterou o ciclo biogeoquímico em escala global (Dan *et al.* 2020). De acordo com Gayathri *et al.* (2021), são perceptíveis as evidências da poluição causada por P nos ambientes aquáticos, em particular nos ambientes costeiros devido a sua proximidade a áreas industriais, cidades, residências e esgotos.

Em termos das diferentes frações de P, no rio Tucunduba, a tendência de distribuição seguiu diferentes padrões de predominância nos períodos estudados, onde no período seco o padrão foi P-Fe>P-Ex>P-Au e no período chuvoso foi P-Fe>P-Ex>P-Au>P-Org. No rio Tamandaré, a tendência de distribuição das frações de P em P-total seguiram diferentes padrões de predominância nos períodos estudados, onde no período seco o padrão foi P-Au>P-Ex>P-Org>P-De>P-Fe e no período chuvoso foi P-Au>P-Ex>P-Fe>P-Org>P-De.

No Tucunduba período seco não foi detectada a presença da fração P-Org, já no período chuvoso, a fração P-Org teve média de $0,07 \mu\text{mol. g}^{-1}$, representando (0,27% do P-Total). No Tamandaré, durante o período seco, a fração P-Org teve média de $\mu\text{mol. g}^{-1}$, compondo (6,75% do P-Total) e período chuvoso, a fração P-Org teve média de $2,78 \mu\text{mol. g}^{-1}$, representando (1,65% do P-Total).

As maiores concentrações no Tamandaré em relação ao Tucunduba podem ser associadas a uma influência mais expressiva da descarga de esgoto doméstico costeiro e efluentes de resíduos (Yue *et al.* 2007). Em geral, os valores de P-Org encontrados em ambos os rios foram mais baixos do que os valores encontrados na literatura indicada na Tabela 4. Isso pode ser atribuído ao fato de que o P-Org pode ser facilmente liberado na água sobrejacente por via de processos biogeoquímicos (Long *et al.* 2023). A conversão de P-Org em P-Ino e subsequente transformação de volta em P-Org no ambiente aquático é geralmente mediada por bactérias (Gayathri *et al.* 2021). Segundo o autor, baixos conteúdos de P-Org podem ser atribuídos a diagênese, indicando a presença de

atividade microbiana expressiva no sedimento. Segundo Liu *et al.* (2004) a predominância das frações de P-Ino sobre são indicativos de sedimentos de origem terrestre.

Dentro de P-Total, P-Ino foi a fração que se destacou em ambos os rios do presente estudo, o que vai de encontro com o observado nos estudos citados na Tabela 4. No Tucunduba, durante o período seco, P-Ino representou 100% do P-Total, com média de $38,77 \mu\text{mol. g}^{-1}$, já no período chuvoso P-Ino compôs 99,77% do P-Total, com média de $47,10 \mu\text{mol. g}^{-1}$. Em comparação, os valores de P-Ino encontrados no Tamandaré foram mais elevados, sendo estes $47,10 \mu\text{mol. g}^{-1}$, compondo (93,25% P-Total) durante o período seco e $166,17 \mu\text{mol. g}^{-1}$ compôs (98,35% do P-Total) durante o chuvoso. Esses valores foram semelhantes aos encontrados por Zhang *et al.* (2016) na Baía de Sishili (China), onde os autores indicam que as espécies P-Ino provêm principalmente da mineralização do P-Org. Segundo Saha *et al.* (2023), a fração P-Org é parcialmente biodisponível, o que a torna mais susceptível a fatores físicos e biológicos do que frações que compõem o P-Ino.

A fração P-Ex foi a de segunda maior abundância em ambos os rios, Tucunduba e Tamandaré. A P-Ex constitui a principal forma de P contribuinte para a produção primária, uma vez que se torna facilmente disponível para as águas sobrejacentes através da ressuspensão de sedimentos e processo de bioturbação mediado por comunidades macrobentônicas (Roy *et al.* 2012, Adhikari *et al.* 2015, Jaleel *et al.* 2015).

Em geral, as representações de P-Ex foram semelhantes em ambos os rios do estudo e maiores do que os demais citados na Tabela 4. No Tucunduba, P-Ex teve média de $25,89 \mu\text{mol. g}^{-1}$, compondo (33,45% do P-Total) no período seco e $7,71 \mu\text{mol. g}^{-1}$, compondo (29,56% do P-Total) no período chuvoso. No Tamandaré, a fração P-Ex teve média de $17,35 \mu\text{mol. g}^{-1}$, compondo (34,35% do P-Total) no período seco e teve média de $42,84 \mu\text{mol. g}^{-1}$, compondo (25,36% do P-Total) no período chuvoso.

A fração P-Ex, conhecida como fracamente absorvida e permutável, sendo formada principalmente pela adsorção direta de fosfato (HPO_4^{2-}) em óxidos/hidróxidos de Fe adsorvidos a partículas sedimentares de granulometria fina, como silte e argila (Andrieux & Aminot 2001). Além disso, o P-Ex pode ser liberado durante a degradação da matéria orgânica nas superfícies minerais dos sedimentos (Andrieux & Aminot 1997). Segundo Cai *et al.* (2004), as concentrações de P-Ex nos sedimentos são controladas pela entrada de altos níveis de fosfatos presente em águas fluviais, bem

como a entrada via esgotos domésticos. Aliado a isso, Pan *et al.* (2007), destacou a influência das marés e correntes, que atuam no transporte altas concentrações de fosfato presentes em águas residuais de esgoto costeiro, como fontes de P-Ex.

A fração P-Fe foi a de maior abundância no rio Tucunduba, com concentração média de $38,77 \mu\text{mol. g}^{-1}$, representando (50,09% do P-Total) no período seco e concentração média de $18,21 \mu\text{mol. g}^{-1}$, representando (69,82% do P-Total) no período chuvoso. Em contraste, no Tamandaré a concentração de P-Fe foi menos expressiva. Neste rio, a concentração média de $2,35 \mu\text{mol. g}^{-1}$, representando (4,65% do P-Total) no período seco e $31,19 \mu\text{mol. g}^{-1}$, representando (18,46% do P-Total) no período chuvoso. A representação de P-Fe no Tucunduba é mais expressiva do que a encontrada no Tamandaré e nos demais estudos citados na Tabela 4.

Elevadas concentrações de P-Fe estão associadas principalmente a águas residuais industriais e/ou esgoto doméstico (Yang *et al.* 2019, Dan *et al.* 2020, Saha *et al.* 2023), presença essa notada em ambos os rios, Tucunduba e Tamandaré recebem aporte de esgotos domésticos não tratados. No rio Tucunduba, durante os dois períodos de amostragem, a fração P-Fe foi a que apresentou as maiores concentrações, o que indica um estado de eutrofização do ambiente, visto que P-Fe funciona como um indicador de poluição (Yang *et al.* 2018).

O P-Fe é considerado uma fração biodisponível, estando associada às atividades antropogênicas, principalmente de águas residuais industriais e esgotos domésticos (Yang *et al.* 2019). Em geral, P-Fe é uma fração tipicamente predominantes ambientes costeiros de água doce, onde o P é adsorvido aos óxidos de Fe presentes na água. Aliado a isso, as concentrações de P-Fe nos ambientes são acrescidas do lançamento resíduos domésticos e industriais gerados devido a atividades antrópicas que ocorrem em torno dos ambientes aquáticos (Maslukah *et al.* 2022).

O pH é um fator que pode influenciar a presença desta fração nos sedimentos, em ambos os rios do estudo, Tucunduba e Tamandaré, o pH se manteve dentro da zona esperada para regiões costeiras (Vicente *et al.* 2016). No Tucunduba, essa faixa de pH levou a redução na disponibilidade de nutrientes do sedimento, fazendo com que ocorra um acúmulo de fração P-Fe. Essa faixa de valores de pH torna o P-Fe menos reativo ao meio, resultando na dominância do processo de transformação de P-Ex em P-Fe, o que é evidenciado pela correlação positiva entre as duas frações (Mao *et al.* 2021). Já no Tamandaré, é observado a predominância de preservação da fração P-Ex. Em geral, a representação do Tamandaré se assemelhou a observada nos estudos de Yang *et al.*

(2018) no Mar Meridional da China.

No Tucunduba, a fração P-Au compôs 16,46% do P-Total, com média de 12,74 $\mu\text{mol. g}^{-1}$ no período seco e 0,10 $\mu\text{mol. g}^{-1}$ (0,38% do P-Total) no período chuvoso. No Tamandaré, P-Au foi a fração de maior predominância em ambos os períodos do estudo, com média de 24,56 $\mu\text{mol. g}^{-1}$, representando (48,62% do P-Total) no período seco e 90,82 $\mu\text{mol. g}^{-1}$ representando 53,76% do P-Total no período chuvoso.

De acordo com o estudo de Renjith *et al.* (2011), as concentrações de P-Au em sedimentos se devem pela relação entre a deposição de Ca sob as condições de salinidade e pH. Segundo o autor, quanto mais elevados forem os valores de salinidade e pH mais favoráveis serão as condições para a disponibilidade de P-Au. A presença da fração P-Au é um forte indicador da influência marinha sob o ambiente, o que não é o caso dos rios do presente estudo.

Esta fração foi a de maior representação do Tamandaré, tendo valores comparados ao estudo de Sudheesh *et al.* (2017) no Mar Árábico. Os autores atribuíram o aumento das concentrações de P-Au a redução de óxidos de Fe, o que ocasiona uma redução na fração P-Fe e aumento de P-Au. Esse padrão é o observado no Tamandaré e em outros estudos (Schenau & Lange 2000, Filippelli 2002, Goldhammer *et al.* 2010, Ingall 2010, Sudheesh *et al.* 2017).

Segundo Zhang *et al.* (2014), a presença de P-Au no sedimento pode ser causa pela erosão e lixiviação de solos cujo a composição contenha CaCO_3 . Além disso, Coelho *et al.* (2004) associou a presença da fração P-Au ao elevado teor de sedimentos de matriz lamosa e descargas de esgoto. Por sua vez, em seus estudos, Berbel *et al.* (2015) e Dan *et al.* (2020) apontaram que a presença de vegetação de mangue, que atraem espécies de aves e peixes que usam a área para alimentação e desova, também tem uma parcela de contribuição para a formação da fração P-Au.

Apesar de baixas concentrações, quando compara ao Tamandaré e aos demais estudos, o P-Au encontrado no sedimento do Tucunduba pode ser associada ao fato de que neste rio ainda há a presença de parte de sua vegetação natural, principalmente no trecho de sua foz, onde foram feitas as amostragens de sedimentos, servindo de abrigo principalmente para algumas espécies de aves. Somado a isso, a predominância de sedimentos com granulometria fina mais o aporte de esgoto domésticos de diversos bairros da cidade de Belém são também apontados como os responsáveis pela presença da fração P-Au no Tucunduba e no Tamandaré. Neste rio, as obras de macrodrenagem, tornaram as margens e o fundo do leito cimentados, o que pode potencializar a presença

da fração P-Au associada aos sedimentos em suspensão.

No Tucunduba, a fração P-De ficou abaixo na faixa de detecção, ficando sua presença exclusiva ao rio Tamandaré, onde as concentrações foram em média de 2,84 $\mu\text{mol. g}^{-1}$ (5,62% de P-Total) no período seco e 1,32 $\mu\text{mol. g}^{-1}$ (0,78% de P-Total) no período chuvoso. Os valores de P-De encontrados no presente estudo são inferiores aos observados nos estudos citados na Tabela 4, o que pode ser associado principalmente a localização da região da área de estudo. Segundo Liu *et al.* (2006), rios de regiões tropicais, como o próprio rio Amazonas, possuem contribuição limitada da fração P-De. Em geral, a fração P-De é constituída, principalmente, por magma, rochas ígneas e metamórficas, estando associadas principalmente a ambientes com influencia marinha e com matriz de sedimentos grossos, o que não é o caso dos rios do presente estudo (Ruttenberg & Berner 1993, Berner & Rao 1994, Yang *et al.* 2018).

P-Bio é a soma total das frações de P biodisponíveis com as frações de P que, sob processos biogeoquímicos, são potencialmente biodisponíveis. De acordo com as condições ambientais, a fração P-Bio disponibilizada para produção biológica, desempenhando assim um papel importante da produtividade do ambiente aquático (Saha *et al.* 2023). P-Ex é a fração principal que constitui P-Bio devido sua fácil liberação na água, ficando disponível para absorção do plâncton. P-Fe também integra a fração P-Bio devido sua fácil liberação na água intersticial e sobrejacente. Além dessas, a fração P-Org é facilmente liberada e assimilada pelo plâncton, principalmente em condições onde o P-Ino dissolvido é um fator limitante para a produção primária (Coelho *et al.* 2004, Song & Liu 2015, Dan *et al.* 2020). No rio Tucunduba P-Bio representou 83,54% - 99,61% do P-Total, já no Tamandaré esses valores foram menores, sendo 45,73% - 45,46%.

A representação de P-Bio no Tucunduba foi semelhante a encontrada no Mar Maowei (Yang *et al.* 2019), que também teve P-Fe como a principal fração do P-Bio. Isso indica que no MPS do Tucunduba a predominância do P-Fe evidencia que o P-Bio provem de fontes antropogênicas, como esgotos domésticos lançados no rio. Apesar de benéfico, principalmente para a produção primeira, a longo prazo, o acúmulo de P-Bio no ambiente acaba por prejudicar a qualidade da água (Dan *et al.* 220).

Quando comparado com o Tucunduba, a representação de P-Bio no Tamandaré foi expressivamente menor. Neste rio, não houve variação representativa de o P-Bio, sendo os valores da fração 45,73% - 45,46%, sendo este padrão diferenciado dos demais estudos citados na Tabela 4. Isso é indicativo de que as condições físico-químicas deste

rio favorecem a formação de formas não biodisponíveis de P, fato esse observado com as elevadas concentrações de P-Au.

4.3 CORRELAÇÃO DE PEARSON E ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS

O ciclo biogeoquímico do P, bem como a presença e distribuição de suas frações no ambiente aquático, é um fenômeno complexo e que envolve diversos mecanismos e processos para sua identificação (Gayathri *et al.* 2021). Além disso, segundo Salas *et al.* (2019), a especiação do P no ambiente varia amplamente de acordo com fatores como o tipo de ambiente, condições hidrográficas, entre outros. As análises de correlação de Pearson e PCA foram aplicadas com base nos dados obtidos no presente estudo.

A matriz de correlação para os dados obtidos no rio Tucunduba é apresentada na Tabela 5, neste rio o pH apresentou correlações positivas significativas com todas as espécies de P, com exceção da fração P-Org ($\rho = -0,58$). A correlação positiva significativa de pH com P-Ino ($\rho = 0,82$) evidencia que o pH é o fator que influencia diretamente as transformações das espécies inorgânicas dentro do rio. A forte correlação positiva de P-Ino com P-Total ($\rho = 0,99$) reforça a predominância das frações inorgânicas dentro do rio Tucunduba, além de indicar que P-Org ($\rho = -0,41$) e P-Ino possuem fontes distintas. Além disso, a correlação não significativa e negativa de P-Bio e P-Org ($\rho = -0,41$) mostra que nesse rio as frações inorgânicas não são um fator limitante, estando biodisponíveis no meio.

Tabela 5 - Matriz de correlação de Pearson para as diferentes frações de P no MPS e parâmetros físico-químicos da água do rio Tucunduba.

TUCUNDUBA									
VARIAVEL	P-Fe	P-Au	P-De	P-Org	P-Ino	P-Total	P-Bio	pH	OD
P-Ex	0,93	0,94	-	-0,04	0,97	0,98	0,98	0,84	0,32
P-Fe		0,97	-	-0,46	0,99	0,99	0,98	0,81	0,45
P-Au			-	-0,42	0,99	0,99	0,97	0,77	0,30
P-De				-	-	-	-	-	-
P-Org					-0,43	-0,41	-0,41	-0,58	-0,64
P-Ino						0,99	0,99	0,82	0,37
P-Total							0,99	0,82	0,36
P-Bio								0,84	0,38
pH									0,74

A matriz de correlação do rio Tamandaré é apresentada na Tabela 6. Assim como no rio Tucunduba, nesse rio é notado a correlação positiva significativa de P-Total com P-Ino ($\rho = 0,99$) e correlação não significativa negativa com P-Org ($\rho = -0,38$), indicando que ambas possuem fontes distintas. P-Ino mostrou correlação significativa positiva com as frações inorgânicas, exceto com a fração P-De, onde a correlação foi não significativa e negativa ($\rho = -0,68$). P-De mostrou correlação negativa significativa com a fração P-Au ($\rho = -0,72$) indicando que, apesar de terem fontes distintas, P-De tem formação a partir da diagênese do P-Au dentro do rio (Yang *et al.* 2019). A correlação positiva significativa do pH com P-De corrobora que o pH foi o fator responsável pela diagênese de P-Au em P-De. Além disso, a correlação positiva significativa de P-De e P-Org ($\rho = 0,85$) indica que as duas frações possuem a mesma origem, ou seja,

autóctone.

Tabela 6 - Matriz de correlação de Pearson para as diferentes frações de P no MPS e parâmetros físico-químicos da água do rio Tamandaré.

VARIÁVEL	TAMANDARÉ								
	P-Fe	P-Au	P-De	P-Org	P-Ino	P-Total	P-Bio	pH	OD
P-Ex	0,97	0,97	-0,65	-0,39	0,98	0,98	0,99	-0,96	-0,45
P-Fe		0,97	-0,63	-0,32	0,99	0,99	0,99	-0,96	-0,42
P-Au			-0,72	-0,45	0,99	0,99	0,97	-0,98	-0,52
P-De				0,85	-0,68	-0,67	-0,62	0,73	0,66
P-Org					-0,40	-0,38	-0,33	0,50	0,33
P-Ino						0,99	0,99	-0,98	-0,48
P-Total							0,99	-0,98	-0,48
P-Bio								-0,96	-0,43
pH									0,43

A análise dos componentes principais foi empregada para avaliar as inter-relações entre as diferentes frações de P e os parâmetros físico-químicos, bem como indicar os processos que influenciam o fracionamento de P na região de estudo, onde, com base nos autovalores, duas componentes principais foram extraídas. O grau de associação entre as diferentes variáveis é apresentado na Tabela 7 e um biplot dos resultados do PCA é apresentado na Figura 11. Como forma de complementação dos dados estatísticos, foi realizada uma Análise de Coordenadas Principais (PCO) apresentada na Figura 12.

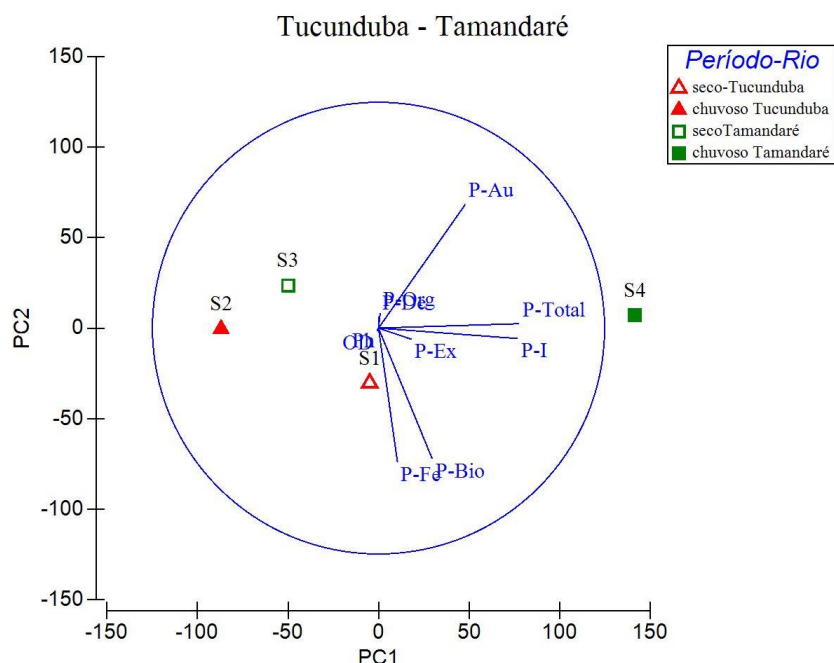
O PCA para os rios Tucunduba e Tamandaré explicam 99,58% da variância total dos dados. A componente PC1 foi responsável por 95,1% da variância total, apresentando cargas positiva para as P-Ex, P-Fe, P-Au, P-De, P-Org, P-Total, P-Ino e P-Bio. Os valores positivos para todas as frações indicam que o P presente nos sedimentos dos rios estudados possui mesma origem, fontes naturais e antropogênicas (Saha *et al.*

2023). Este fato é corroborado por Sudheesh *et al.* (2017), que diz que as cargas positivas das frações de P indicam sua via comum. Além disso, as cargas negativas para pH e OD mostram que esses fatores não foram significativos na distribuição das frações de P no MPS de ambos os rios. A proximidade das cargas de P-Ino e P-Total corroboram com os resultados, onde é notável que a maior fração de P-Total é a fração inorgânica. O PC2 apresentou 4,48% da variância, apresentando alta carga positiva para P-Au, mostrando seu sobreposto quando as frações biodisponíveis, fato esse observado no rio Tamandaré.

Tabela 7 - Análise dos componentes principais dos rios Tucunduba e Tamandaré, mostrando o padrão de PC1 e PC2.

Parâmetros	PC 1	PC 2
P-Ex	0,146	-0,05
P-Fe	0,084	-0,594
P-Au	0,384	0,548
P-De	0,002	0,05
P-Org	0,007	0,066
P-Total	0,623	0,019
P-Ino	0,616	-0,046
P-Bio	0,238	-0,579
pH	-0,001	-0,003
OD	-0,006	-0,013
Autovalores	1,00E+04	507
% de variância	95,1	4,48
% cumulativo	95,1	99,9

Figura 11 - Gráfico de análise de componentes principais PC1 e PC2 para as formas de P presentes no MPS e propriedades físico-químicas da água dos rios Tucunduba e Tamandaré.



O gráfico PCO indica uma clara separação entre os rios Tucunduba (S2) e Tamandaré (S4) durante o período chuvoso, explicando os 84,8% de variação dos dados neste eixo. A separação entre os rios no eixo X foi menos expressiva, explicado pelos 14,9% de variação, para o período seco entre os rios, S3 representa Tamandaré e S1 o Tucunduba (Figura 12).

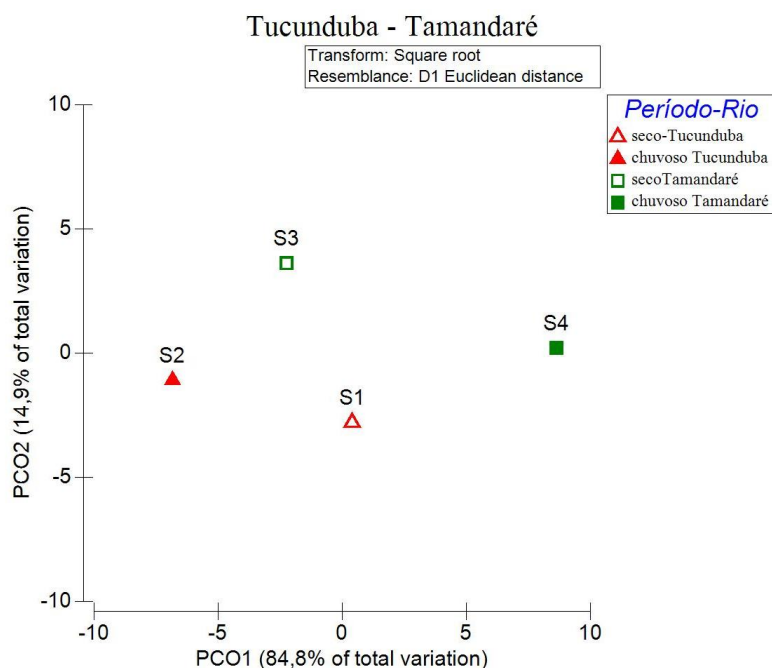


Figura 12 - Gráfico da análise das coordenadas principais do conjunto de dados completos dos rios Tucunduba e Tamandaré.

4.4 COMPARAÇÃO DO MPS-H E MPS-V

A metodologia de *traps* fixo (MPS-V) foi aplicada como forma complementar para elucidar o comportamento do P nos rios Tucunduba e Tamandaré, considerando ainda um ciclo de maré completo (13 h).

No rio Tucunduba, durante o período seco foram retidos 11,75 g de sedimentos no tempo amostral. Durante o período chuvoso, foram retidos 85,85 g de sedimentos. Em comparação, as quantidades de sedimentos retidos na armadilha no rio Tamandaré foram menos expressivas, sendo elas 1,40 g durante o período seco e 2,44 g durante o período chuvoso (Figura 13).

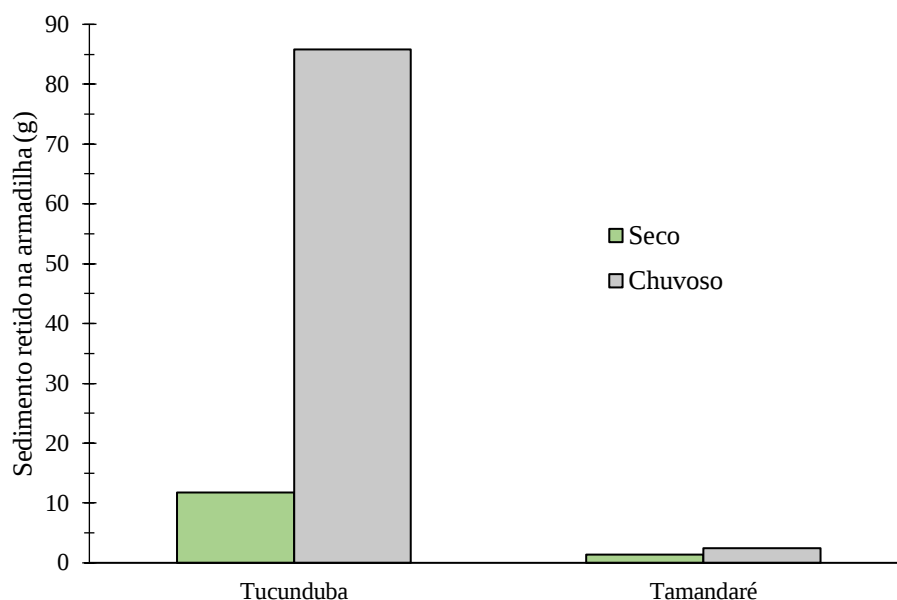


Figura 13 - Quantidade de sedimentos retidos na armadilha *Traps* fixo durante os períodos seco (em verde) e chuvoso (em cinza) dos rios Tucunduba e Tamandaré.

As variações de P-Total e suas frações associadas aos sedimentos retidos na armadilha *traps* fixa são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentração em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ das diferentes frações de fósforo associadas ao sedimento retido na armadilha *Traps* fixo dos rios Tucunduba e Tamandaré, durante os períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).

	TUCUNDUBA		TAMANDARÉ	
	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso
P-Ex	7,41	4,23	20,66	39,73
P-Fe	21,85	25,03	8,87	34,17
P-Au	0,00	0,00	16,55	95,36
P-De	0,00	0,00	0,92	0,00
P-Org	0,00	0,00	2,78	0,13
P-Ino	29,26	29,26	47,00	169,26
P-Total	29,26	29,26	49,78	169,39
P-Bio	29,26	29,26	32,31	74,03

No rio Tucunduba, a tendência de distribuição das frações de P em P-Total seguiu o mesmo padrão de predominância em ambos os períodos estudados, sendo esse $\text{P-Fe} > \text{P-Ex}$, em ambos as frações P-Au, P-De e P-Org se mantiveram abaixo da faixa de detecção.

No rio Tamandaré, a tendência de distribuição das frações de P em P-total seguiu diferentes padrões de predominância nos períodos estudados, onde no período seco o padrão foi $\text{P-Ex} > \text{P-Au} > \text{P-Fe} > \text{P-Org} > \text{P-De}$ e no período chuvoso foi $\text{P-Au} > \text{P-Ex} > \text{P-Fe} > \text{P-Org}$, sendo neste período o P-De ficando abaixo do limite de detecção.

Quando comparado as concentrações de P-Total, ambas as armadilhas apresentaram valores aproximados, com exceção do observado durante o período seco no rio Tucunduba (Figura 14). Neste período, a concentração de P-Total foi de $77,40 \mu\text{mol.g}^{-1}$ nos sedimentos da *Traps* portátil, contra $29,26 \mu\text{mol.g}^{-1}$ nos sedimentos da *Traps* fixo. Esse ocorrido pode ser atribuído algum distúrbio causado durante a amostragem desse período, frente a observação de embarcações que passaram próximo a armadilha durante a amostragem possibilitando a remobilização dos sedimentos.

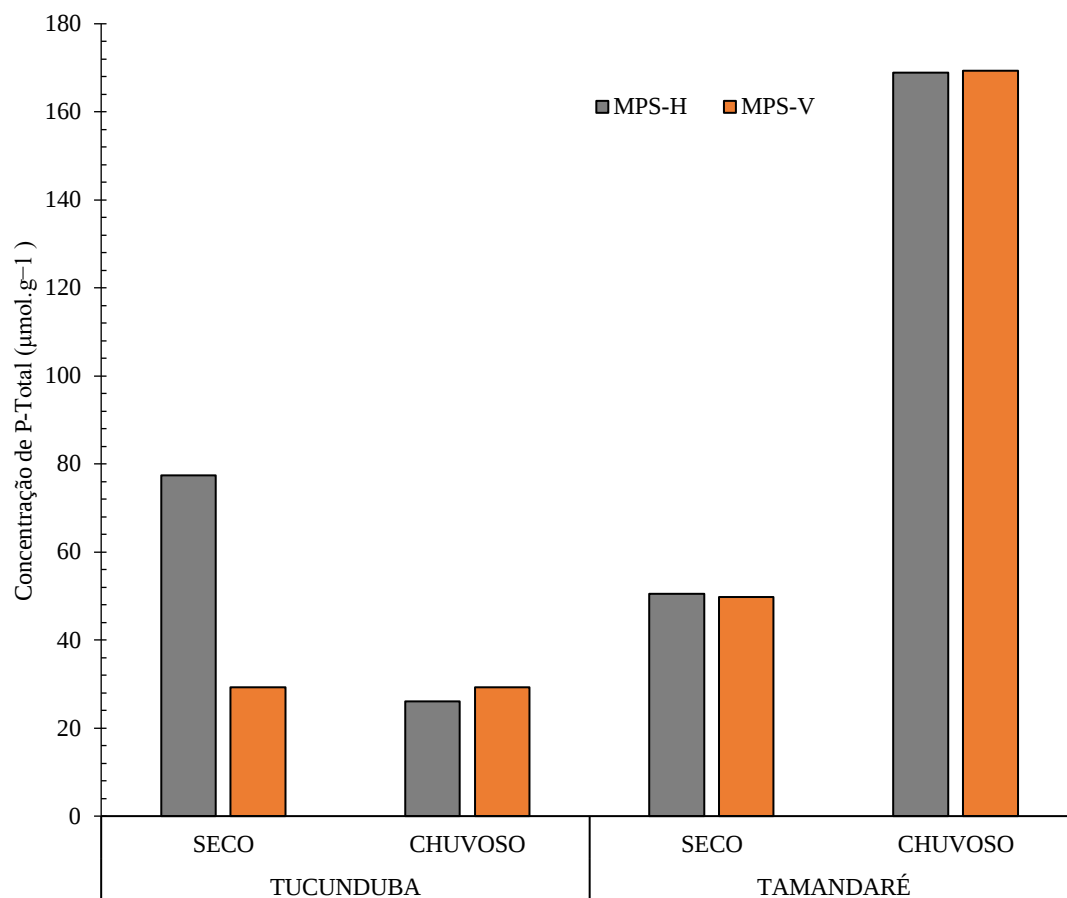


Figura 14 - Comparação entre as concentrações de P-Total, em $\mu\text{mol.g}^{-1}$, associadas aos sedimentos retido nas armadilhas *Traps* portáteis e fixo dos rios Tucunduba e Tamandaré, durante os períodos seco (outubro de 2019) e chuvoso (janeiro de 2020).

Quanto a comparação das frações de P entra as duas armadilhas, as variações encontradas estão apresentadas na Figura 15.

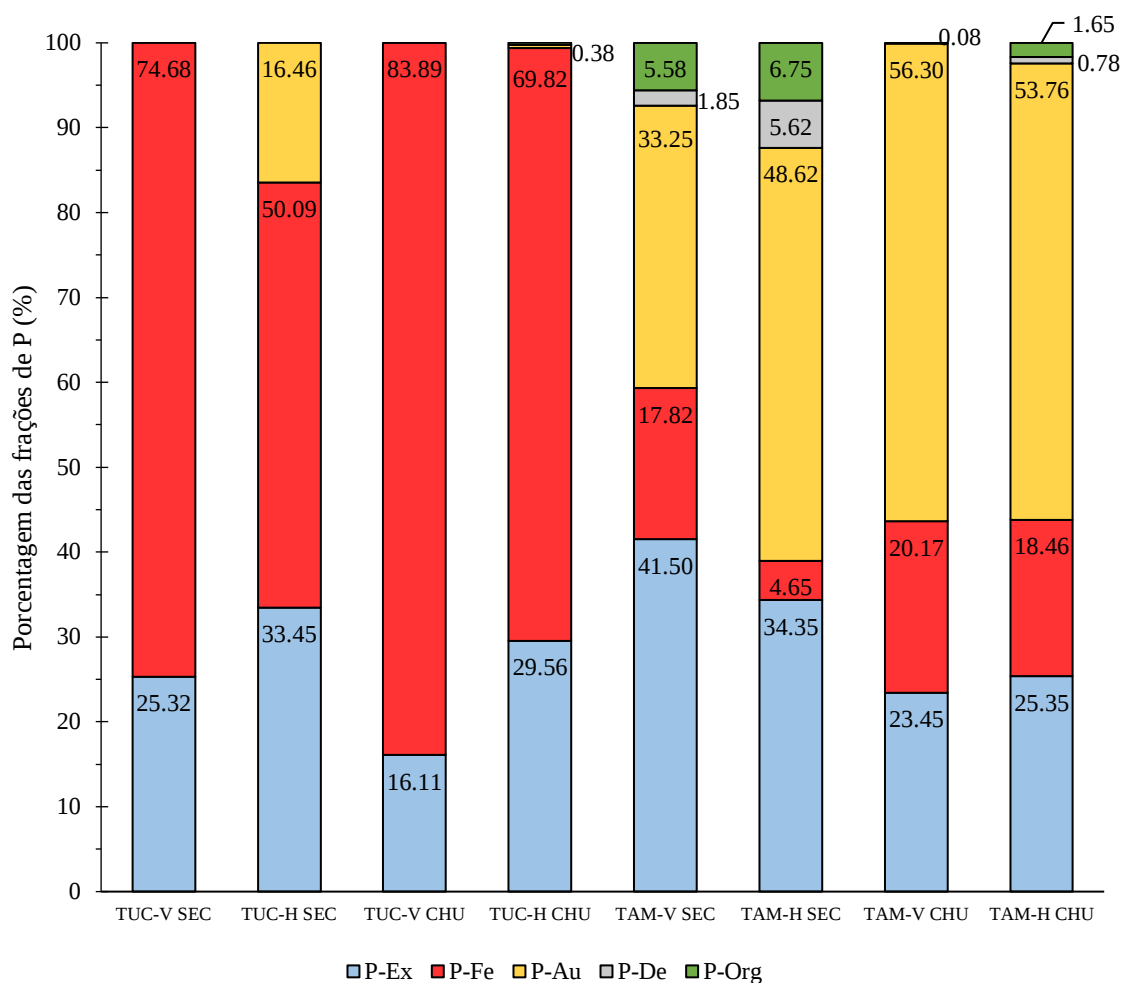


Figura 15 - Distribuição das frações de P (%) associadas aos sedimentos amostrados nas armadilhas *Traps* portáteis e fixo, durante os períodos amostrais seco e chuvoso.

TUC - Tucunduba; TAM - Tamandaré; V - Traps Fixa; H - Traps portáteis; SEC - Seco; CHU - Chuvoso

Ao compararmos as concentrações das frações de P entre as armadilhas, no rio Tucunduba é possível notar que as frações P-Fe e P-Ex mantêm, respectivamente, sua predominância, onde a presença das frações P-Au e P-Org ficou restrita aos sedimentos do *Traps* portátil.

Associado os resultados para P e suas frações, obtidos em ambas as armadilhas, com os resultados observados na correlação de Pearson e análise PCA, para o rio Tucunduba, é observado que neste rio os elevados valores de P-Ino e baixos valores de P-Org são resultados dos processos biogeoquímicos de liberação de P-Org (Long *et al.* 2023) e diagênese de P-Org em P-Ino (Gayathri *et al.* 2021) aliados as expressivas descargas de esgotos domésticos e emissão de resíduos diretamente no rio (Yue *et al.* 2007). A variação sazonal da região influenciou diretamente as concentrações de P, visto que durante o período seco ocorre um enriquecimento de P e suas espécies associados ao MPS deste rio. Além disso, devido a influência do pH, há dominância do

processo de transformação de P-Ex em P-Fe (Mao *et al.* 2021). A presença da parcela de P-Au pode ser associada a vegetação preservada na foz deste rio (Dan *et al.* 2020).

Ao compararmos as concentrações das frações de P entre as armadilhas, no rio Tamandaré, é possível o mesmo padrão de predominância durante o período chuvoso (P-Au>P-Ex>P-Fe>P-Org>P-De). Durante o período seco enquanto a predominância principal da armadilha portátil foi P-Au>P-Ex, na armadilha fixa foi P-Ex>P-Au. Esse fato pode estar associado a própria armadilha, onde neste rio o subambiente criado dentro da armadilha favoreceu a preservação da fração P-Ex (Blomqvist & Håkanson 1981).

Em comparação com o rio Tucunduba, no rio Tamandaré é observado valores superiores de P e suas frações, elucidando o avançado estado de eutrofização deste rio, que além de um aporte de esgotos domésticos, sofre a influência da atividade portuária em sua foz e da intervenção das obras de macrodrenagem que alteraram suas características naturais. A influência desses fatores fica ainda mais nítida quando observados as elevadas concentrações de P-Au associadas ao MPS deste rio (Coelho *et al.* 2004 e Zhang *et al.* 2014). Além disso, neste rio a influência da sazonalidade foi observada durante o período chuvoso, onde as concentrações de P e suas espécies foram notavelmente maiores, o que pode ser associado a intensificação da atividade portuária no rio durante este período.

5 CONCLUSÃO

O P é um nutriente essencial e importante, bem como um poluente em potencial quando em excesso no ambiente aquático. Devido a isso, é perceptível a necessidade de compreender o comportamento do fósforo nestes ambientes. Entretanto, os estudos sobre a especiação do P mantiveram o foco principal em sedimentos superficiais de ambientes estuarinos e marinhos, subjugando a importância da compreensão deste comportamento em ambientes aquáticos urbanos.

A exemplo de outros centros urbanos situados próximos a zona costeira, o município de Belém é recortado por rios, que diariamente usados como via de transporte, fonte de renda, moradia, dentro outros serviços essenciais à população. Estes rios, são diariamente acrescidos por aportes antropogênicos de P, provenientes principalmente dos esgotos não tratados da cidade. Frente a necessidade de compreensão sobre o comportamento do P nestes ambientes, o presente estudo vem como forma de suprir essa demanda de conhecimento, sendo o primeiro realizado em material particulado em suspensão de rios urbanos.

Assim, foi possível constatar que os rios urbanos Tucunduba e Tamandaré possuem concentrações elevadas de fósforo e suas espécies. Isso foi ainda mais confirmado ao comparar os valores encontrados com estudos realizados em outros ambientes aquáticos. Quando comparados um com outro, o rio Tamandaré apresentou maiores concentrações de fósforo do que as encontradas no rio Tucunduba. Isso demonstra que, as características urbanísticas dos rios influenciaram na variação do P e suas espécies. Além disso, o aporte antropogênico é apontado como a principal fonte enriquecedora de P, fato esse comprovado pela dominância de frações associadas a ambientes impactados por esgotos doméstico.

Com estes dados, fica claro a necessidade do aprofundamento deste tipo de estudo nos rios urbanos Tucunduba e Tamandaré e outros rios urbanos presentes em Belém, bem como a necessidade de políticas que visem a recuperação e preservação desses, afim de mitigar a problemática envolvendo o P e restabelecer a capacidade ecossistêmicas desses ambientes.

REFERÊNCIAS

- Adhikari P. L., White J. R., Maiti K., Nguyen N. 2015. Phosphorus speciation and sedimentary phosphorus release from the Gulf of Mexico sediments: Implication for hypoxia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **164**: 77-85.
- Albuquerque M.G., Calliari L.J., Corrêa I.C.S., Pinheiro L.S. 2009. Morphodynamic of Futuro Beach, Fortaleza-CE: a synthesis of two years of study. *Quaternary and Environmental Geosciences, Brazil*, **1** (2):49-57.
- Andrieux L. F. & Aminot A. 2001. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal áreas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **52**: 617-629.
- Andrieux L. F. & Aminot A. 1997. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France). *Continental Shelf Research*, **17**: 1229-1245.
- Aquino R.F.O. 2014. *Acúmulo e fracionamento de fósforo nos sedimentos do estuário do rio Coreau (Ceará) para avaliação do impacto da carcinicultura*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 61p.
- Araújo V.E.S. 2018. *Análise de alguns parâmetros de qualidade da água na baía do Guajará em Belém-PA e os efeitos do regime pluviométrico e de marés*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 118p.
- Barcellos C. 1995. *Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba*. PhD Thesis. Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 146p.
- Berbel G. B. B., Favaro D. I. T., Braga E. S. 2015. Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **93** (1–2): 44-52.
- Berner R. A. & Rao J. L. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 2333-2339.
- Blomqvist S. & Håkanson L. 1981. A review on sediment traps in aquatic environments. *Archives of Hydrobiology*, **91** (1): 101-131
- Brandeler F.V.D, Gupta J., Hordijk M. 2019. Megacities and rivers: scalar mismatches between urban water management and river basin management. *Journal of Hydrology*, **573**: 1067-1074.
- Cai W. J., Dai M. H., Wang Y. C., Zhai W. D., Huang T., Chen S. T., Zhang F., Chen Z. Z., Wang Z. H. 2004. The biogeochemistry of inorganic carbon and nutrients in the Pearl River estuary and the adjacent Northern South China Sea. *Continental Shelf Research*, **24**: 1301-1319.

- Campos T.L.O.B., Mota M.A.S., Santos S.R.Q. 2015. Eventos extremos de precipitação em Belém-PA: uma revisão de notícias históricas de jornais. *Revista Ambiente e Água*, **10** (1): 182-194.
- Casila J.C., Ellba V., Yokoyama K. 2019. Effect of neap-spring hydrodynamics on salt and suspended sediment transport in multi-branched urban estuaries. *Science of the Total Environment*, **694** (1): 1-12.
- Chebbo G. & Gromaire M.C. 2004. The experimental urban catchment 'Le Marais' in Paris: what lessons can be learned from it? *Journal of Hydrology*, **299** (1): 312–323.
- Chen X., Zhang W., Yin Y., Tang J., Li G., Yan Y. 2021. Seasonal variation characteristics and release potential of phosphorus in sediments: a case study of the Qiuxi River, a typical diffuse source pollution river in southwestern China. *Journal of Soils Sediments*, **21**: 575–591.
- Coelho J. P., Flindt M. R., Jensen H. S., Lillebø A. I., Pardal M. A. 2004. Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **61**: 583-590.
- Costa C.E.A.S. & Blanco C.J.C. 2018. Influência da variabilidade climática sobre a erosividade em Belém (PA). *Revista Brasileira de Meteorologia*, São Paulo, **33** (3): 509-520.
- Costa E.A.S., Bittencourt G.M., Teixeira L.C.G.M., Blanco C.J.C. 2016. Problemática dos resíduos sólidos no sistema de drenagem urbana de Belém/PA. *Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental*, **4** (2): 329-344.
- Costa M.S. 2014. *Aporte hídrico e de material particulado em suspensão para a baía do Marajó: contribuições dos rios Jacaré Grande, Pará e Tocantins*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 71p.
- Cozzi S., Ibáñez C., Lazar L., Raimbault P., Giani M. 2019. Flow regime and nutrient-loading trends from the largest south European watersheds: implications for the productivity of Mediterranean and Black Sea's coastal áreas. *Water*, **11** (1): 1-27.
- Dan S. F., Liu S. M., Yang B. 2020. Geochemical fractionation, potential bioavailability and ecological risk of phosphorus in surface sediments of the Cross River estuary system and adjacent shelf, South East Nigeria (West Africa). *Journal of Marine Systems*, **201**: 103244.
- D'Aquino C.A., Shchettini C.E.V., Carvalho C.E.V. 2006. Dinâmica de sedimentos finos em zonas de cultivo de moluscos marinhos. *Atlântica*, **28** (2): 103-116.
- Eliani-Russak E., Herut B., Orit Sivan O. 2013. The role of highly stratified nutrient-rich small estuaries as a source of dissolved inorganic nitrogen to coastal seawater, the Qishon (SE Mediterranean) case. *Marine Pollution Bulletin*, **71**: 250-258.
- Filippelli G. M. 2002. The global phosphorus cycle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48** (1): 391-425.

- Gayathri O. S., Meenakshi J., Resmi P., Ragi A. S., Rakesh V. B., Salas P. M., Kumar R. 2021. Geochemical distribution and dynamics of sedimentary phosphorous fractions in Vembanad wetland ecosystem. *Regional Studies in Marine Science*, **44**: 101717.
- Ge J., Shi S., Liu J., Xu Y., Chen C., Bellerby R., Ding P. 2020. Interannual variabilities of nutrients and phytoplankton off the changjiang estuary in response to changing river inputs. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **125** (3): 1-27.
- Goldhammer T., Brüchert V., Ferdelman T. G., Zabel M. 2010. Microbial sequestration of phosphorus in anoxic upwelling sediments. *Nature Geoscience*, **3** (8): 557-561.
- Grayson R.B., Finlayson B.L., Gippel C.J., Hart B.T. 1996. The potential of field turbidity measurements for the computation of total phosphorus and suspended solids loads. *Journal of Environmental Management*, **47** (1): 257–267.
- Gu C., Wilson G. S., Margenot A. J. 2020. Lithological and bioclimatic impacts on soil phosphatase activities in California temperate forests. *Soil Biology and Biochemistry*, **141**:107633.
- Ha H. K. & Park K. 2012. High-resolution comparison of sediment dynamics under different forcing conditions in the bottom boundary layer of a shallow, micro-tidal estuary. *Journal of Geophysical Research, Columbia*, **117**: 1-14.
- Hansen H. P. & Koroleff F. 1999. Determination of nutrients *In*: Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M. (eds.). *Methods of seawater analysis*. Weihen, New York, Wiley-VCH, p.159-228.
- Huerta-Diaz M.A., Tovar-Sánchez A., Filippelli G., Latimer J., Sañudo-Wilhemly S.A. 2005. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxyhydroxides. *Applied Geochemistry*, **20**: 2108-2115.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE. 2016. *Estatísticas-por cidade e estado*. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pa/belem.html>. Acesso em: 1 de set. 2019.
- Ingall E. D. 2010. Biogeochemistry: phosphorus burial. *Nature Geoscience*, **3** (8): 521-522.
- Jaleel K. A., Parameswaran U. V., Gopal A., Khader C., Ganesh T., Sanjeevan V. N., Gupta G. V. M. 2015. Evaluation of changes in macrobenthic standing stock and polychaete community structure along the south eastern Arabian Sea shelf during the monsoon trawl-ban. *Continental Shelf Research*, **102**: 9-18.
- Kang X., Song J., Yuan H., Shi X., Yang W., Li X., Li N., Duan L. 2017. Phosphorus speciation and its bioavailability in sediments of the Jiaozhou Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **188**: 127-136.
- Karl D. M. 2014. Microbially mediated transformations of phosphorus in the sea: new views of an old cycle. *Annual Review of Marine Science*, **6**: 279-337.

- Kemper J.T., Miller A.J., Welty C. 2019. Spatial and temporal patterns of suspended sediment transport in nested urban watersheds. *Geomorphology*, **336** (1): 95-106.
- Kimmerer W.J. 2015. Open water processes of the San Francisco estuary: from physical forcing to biological responses. *San Francisco Estuary and Watershed Science*, **2** (1): 1-143
- Kor K., Ershadifar H., Ghazilou A., Koochaknejad E. 2021. Seasonal variations, potential bioavailability, and ecological risk of phosphorus species in the coastal sediments of the makran. *Marine Pollution Bulletin*, **173**: 113125.
- Kraus N.C. & Dean J.L. 1987. Longshore sediment transport rate distributions measured by trap. *American Society of Civil Engineers, Coastal Sediments*, **87**: 881.
- Li X., Guo M., Duan X., Zhao J., Hua Y., Zhou Y., Liu G., Dionusiou D.D. 2019. Distribution of organic phosphorus species in sediment profiles of shallow lakes and its effect on photo-release of phosphate during sediment resuspension. *Environment International*, **130** (1): 1-9.
- Liu M., Hou L. J., Xu S. Y., Ou D. N., Yang Y., Yu J., Wang Q. 2006. Organic carbon and nitrogen stable isotopes in the intertidal sediments from the Yangtze Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, **52**: 1625-1633.
- Liu S. M., Zhang J., Li D. J. 2004. Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow Seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **59**: 209-218.
- Long Z., Ji Z., Pei Y. 2023. Characteristics and distribution of phosphorus in surface sediments of a shallow lake. *Journal of Environmental Sciences*, **124**: 50-60.
- Mao C., Li T., Rao W., Tang Z., Song Y., Wang S. 2021. Chemical speciation of phosphorus in surface sediments from the Jiangsu Coast, East China: Influences, provenances and bioavailabilities. *Marine Pollution Bulletin*, **163**: 111961.
- Maslukah L., Wirasatriya A., Widada S., Ismunarti H. D., Yusuf M., Salma U., Zainuri M. 2022. Fractionation and bioavailability of phosphorus and its relation to chlorophyll-a at the coastal area of Semarang city. *Ecological Chemistry and Engineering Science*, **29** (2): 183-197.
- Matuszewska K. L. & Bolałek J. 2008. Spatial distribution of phosphorus forms in sediments in the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea). *Continental Shelf Research*, **28**(7): 977-990.
- Meng J., Yao P., Yu Z., Bianchi T.S., Zhao B., Pan H., Li D. 2014. Speciation, bioavailability and preservation of phosphorus in surface sediments of the Changjiang Estuary and adjacent East China Sea inner shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **144** : 27-38.
- Meyer T., Lei Y. D., Muradi I., Wania F., 2009. Organic contaminant release from melting snow. 1. Influence of chemical partitioning. *Environmental Science e Technology*, **43**: 657–662.

- Monteiro S.M., Sá F., Rodrigues Neto R. 2017. Geochemistry of suspended particulate matter in a tropical estuarine system, southeastern Brazil. *Química Nova*, **40** (8): 871-879.
- Nasrabadi T., Rügner H., Sirdari Z. Z., Schwientek M., Grathwohl P. 2016. Using total suspended solids (TSS) and turbidity as proxies for evaluation of metal transport in river water. *Applied Geochemistry*, **68** (1): 1–9.
- Nasrabadi T., Ruegner H., Schwientek M., Bennett J., Valipour S. F., Grathwohl P. 2018. Bulk metal concentrations versus total suspended solids in rivers: Time-invariant e catchment-specific relationships. *PLOS One*, **13** (1): 1-15.
- Neto O. D. R., Silva B. M., Paiva R. S. 2017. Variação dos parâmetros físico-químicos, composição e biomassa fitoplânctonica em uma estação fixa na foz do rio Guamá, Belém, Pará, Brasil. *Boletim Técnico Científico do CEPNOR*, **16** (1): 19-28.
- Nguyen T. T. N., Némery J., Gratiot N., Garnier J., Strady E., Tran V. Q., Nguyen A. T., Nguyen T. N. H., Golliet C., Aimé J. 2019. Phosphorus adsorption/desorption processes in the tropical Saigon River estuary (Southern Vietnam) impacted by a megacity. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **227** (1): 1-46.
- Pan F., Guo Z., Cai Y., Fu Y., Wu J., Wang B., Liu H., Gao A. 2020. Cyclical patterns and (im) mobilization mechanisms of phosphorus in sediments from a small creek estuary: evidence from in situ monthly sampling and indoor experiments. *Water Research*, **171**: 115479.
- Pan Y. Z., Song F., Gao J. X., Jin Y., Fu G. J., Ye N. L. 2007. Study on aquatic ecological pollution in inshore areas in Hainan Province. *Res. Environ. Sci.*, **20**: 58-63.
- Pires E., Andrade L. N. P. S., Soares J. C. O., Leandro G. R. S. 2014. Impactos ambientais na margem direita do rio Jauru no bairro Beira Rio, Porto Esperidião – Mato Grosso. *Revista Brasileira de Geografia Física*, **7** (3): 540-557.
- Poleto C. 2011. Alterações morfológicas em um canal fluvial urbano no contexto antrópico, social e ambiental: um estudo de caso. *Acta Scientiarum. Technology*, **33** (4): 357-364.
- Quartel S., Kroon A., Augustinus P. G. E. F., Van Santen P., Tri N. H. 2007. Wave attenuation in coastal mangroves in the Red River Delta, Vietnam. *Journal of Asian Earth Sciences*, **29**: 576-584.
- Ranieri L.A. & El-Robrini M. 2011. Condição oceanográfica, uso e ocupação da costa de Salinópolis (Setor Corvina-Atalaia), Nordeste do Pará, Brasil. *Revista de Gestão Costeira Integrada*, Lisboa, **16** (2):133-146.
- Rebêlo M. V. S., Peres R., Duarte C. K. A. R., Moreira F. N. C., Rebêlo M. S., Ferreira J. F. H. 2018. Impact assessment on human health from macrodrenage works of Igarapé Tucunduba, Belém/PA. *Brazilian Applied Science Review*, **2** (5): 1839-1847.
- Renjith K. R., Chandramohanakumar N., Joseph M. N. 2011. Fractionation and bioavailability of phosphorus in a tropical estuary, Southwest India. *Environmental Monitoring and Assessment*, **174**: 299-312.

Roy E. D., Nguyen N. T., Bargu S., White J. R. 2012. Internal loading of phosphorus from sediments of Lake Pontchartrain (Louisiana, USA) with implications for eutrophication. *Hydrobiologia*, **684** (1): 69-82.

Rügner H., Schwientek M., Milačić R., Zuliani T., Vidmar J., Paunović M., Laschou S., Kalogianni E., Skoulikidis N.T., Diamantini E., Majone B., Bellin A., Chiogna G., Martinez E., Alda M.L., Díaz-Cruz M.S., Grathwohl P. 2019. Particle bound pollutants in rivers: results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. *Science of the Total Environment*, **647**: 645-652.

Ruttenberg K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, **37** (7):1460-1482.

Ruttenberg K. C. & Berner R. A. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 991-1007.

Saha A., Vijaykumar M.E., Das B.K., Samanta S., Khan M.F., Kayal T., Jana C., Chowdhury A.R. 2023. Geochemical distribution and forms of phosphorus in the surface sediment of Netravathi-Gurupur estuary, southwestern coast of India, *Marine Pollution Bulletin*, **187**: 114543.

Salas P. M., Sujatha C. H., Ratheesh Kumar C. S., Dayala V. T. 2019. Fate and transport processes of phosphorous fractions in selected surface sediments of Cochin Estuary, Southwest Coast of India. *Environmental Forensics*, **20** (3): 234-250.

Schenau S. J. & Lange G. J.de. 2000. Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea. *Marine Chemistry*, **75**: 201-217.

Soares S. B. 2005. *Avaliação experimental da taxa longitudinal de transporte de sedimentos e sua previsão usando formulações globais na zona de surfe da Praia de Camburí, Vitória-ES*. MS Dissertation, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 113 p.

Schwientek M., Rügner H., Beckingham B., Kuch B., Grathwohl P. 2013. Integrated monitoring of transport of persistent organic pollutants in contrasting catchments. *Environmental Pollution*, **172**: 155–162.

Skoulikidis N. T., Vardakas L., Amaxidis Y., Michalopoulos P. 2017. Biogeochemical processes controlling aquatic quality during drying and rewetting events in a Mediterranean non-perennial river reach. *Science of the Total Environment*, **575** (1): 378–389.

Song G. & Liu S. 2015. Phosphorus speciation and distribution in surface sediments of the Yellow Sea and East China Sea and potential impacts on ecosystem. *Acta Oceanologica Sinica*, **4**: 84-91.

Spackman Jones A., Stevens D. K., Horsburgh J. S., Mesner N. O. 2011. Surrogate measures for providing high frequency estimates of total suspended solids and total phosphorus concentrations. *Journal of the American Water Resources Association*, **47** (2): 239–253.

Storlazzi C. D., Field M. E., Bothner M. H. 2011. The use (and misuse) of sediment traps in coral reef environments: theory, observations, and suggested protocols. *Coral Reefs*, **30**: 23-38.

Stubblefield A. P., Reuter J. E., Dahlgren R. A., Goldman C. R. 2007. Use of turbidometry to characterize suspended sediment and phosphorus fluxes in the Lake Tahoe basin, California, USA. *Hydrological Processes*, **1**: 281–291.

Sudheesh V., Movitha M., Hatha A. A. M., Renjith K. R., Resmi P., Rahiman M., Nair S. M. 2017. Effects of seasonal anoxia on the distribution of phosphorus fractions in the surface sediments of southeastern Arabian Sea shelf. *Continental Shelf Research*, **150**: 57-64.

Sulochanan B., Ratheesh L., Veena S., Padua S., Prema D., Rohit P., Kaladharan P., Kripa P. 2022. Water and sediment quality parameters of the restored mangrove ecosystem of Gurupura River and natural mangrove ecosystem of Shambhavi River in Dakshina Kannada, India. *Marine Pollution Bulletin*, **176**: 113450.

Van der Zee C., Roelvros N., Chou L. 2007. Phosphorus speciation, transformation and retention in the Scheldt estuary (Belgium/the Netherlands) from the freshwater tidal limits to the North Sea. *Marine Chemistry*, **106**: 76-91.

Venâncio S.S. 2009. *Simulação numérica aplicada ao assoreamento do reservatório Represa Velha*. PhD Thesis, Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, 168p.

Vicente M. A. F., de Melo G. V., Baptista Neto J. A., de Oliveira A. S. 2016. Phosphorus fractionation distribution in Guapimirim estuary: SE Brazil. *SpringerPlus*, **5**: 1406.

Xu Z., Yu C., Liao L., Yang P., Yang Z. 2021. Optimizing reservoir operations for tradeoffs between economic objectives and legacy phosphorus management. *Resources, Conservation and Recycling*, **167**: 1-9

Wang B., Xin M., Wei Q., Xie L. 2018. A historical overview of coastal eutrophication in the China Seas. *Marine Pollution Bulletin*, **136**: 394-400.

Wang D., Wang Y., Liu Y., Ngo H. H., Lian Y., Zhao J., Chen F., Yang Q., Zeng G., Li X. 2017. Is denitrifying anaerobic methane oxidation-centered technologies a solution for the sustainable operation of wastewater treatment Plants? *Bioresource Technology*, **234**: 456-465.

Yang B., Liu S.M., Zhang G.L. 2018. Geochemical characteristics of phosphorus in surface sediments from the continental shelf region of the northern South China Sea. *Marine Chemistry*, **198**: 44-55.

Yang B., Cao L., Liu S.M., Zhang G.S. 2015. Biogeochemistry of bulk organic matter and biogenic elements in surface sediments of the Yangtze River Estuary and adjacent sea. *Marine Pollution Bulletin*, **96**: 471-484.

Yang B., Liu S., Wu Y., Zhang J. 2016. Phosphorus speciation and availability in sediments off the eastern coast of Hainan Island, South China Sea. *Continental Shelf Research*, **118**: 111-127.

Yang B., Zhou J., Lu D., Dan S.F., Zhang D., Lan W., Kang Z., Ning Z., Cui D. 2019. Phosphorus chemical speciation and seasonal variations in surface sediments of the Maowei Sea, northern Beibu Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, **141**: 61-69.

Yu J., Ding S., Zhong J., Fan C., Chen Q., Yin H., Zhang L., Zhang Y. 2017. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface. *Science of the Total Environment*, **592**: 662-673.

Yue W. Z., Huang X. P., Sun C. C. 2007. Distribution and pollution of nitrogen and phosphorus in surface sediments from the Pearl River estuary. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, **38**: 111-117.

Zhang Z., Juying L., Mamat Z., QuingFu Y. 2016. Sources identification and pollution evaluation of heavy metals in the surface sediments of Bortala River Northwest China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **126** (1): 94-101.

Zhang C., Ding S., Xu D., Tang Y., Wong M. H. 2014. Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT). *Environmental Monitoring and Assessment*, **186** (11): 7367-7378.

Zhang J., Gilbert D., Gooday A., Levin L., Naqvi S.W. A., Middelburg J. J., Scranton M., Ekau W., Pena A., Dewitte B., Oguz T. 2010. Natural and human-induced hypoxia and consequences for coastal areas: synthesis and future development. *Biogeosciences*, **7**: 1443-1467.