



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

**DISTRIBUIÇÃO E PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE  
FÓSFORO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS DO  
RIO JAGUARIBE/CE.**

Francisco José de Paula Filho

Fortaleza-CE  
Junho de 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

# **DISTRIBUIÇÃO E PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS DO RIO JAGUARIBE/CE.**

Francisco José de Paula Filho

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE.

Orientadora: Dra. Rozane Valente Marins

FORTALEZA-CE  
Junho de 2004



**Universidade Federal do Ceará**  
**Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação**  
**Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais**

## **Folha de Aprovação**

Título da Dissertação: “Distribuição e partição geoquímica de fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe/CE”.

Autor: Francisco José de Paula Filho

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Rozane Valente Marins

Após a finalização dos trabalhos da defesa de Dissertação de Mestrado do aluno, FRANCISCO JOSÉ DE PAULA FILHO, intitulada “Distribuição e partição geoquímica de fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe/CE”, a banca examinadora avaliou o conteúdo do trabalho e a apresentação realizada, considerando a DISSERTAÇÃO APROVADA.

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Rozane Valente Marins

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Antonio Aparecido Mozeto

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Edilberto Rocha Silveira

“ E aprendi que se depende sempre de  
tanta muita diferente gente.  
Toda pessoa é as marcas das lições diárias  
de outras tantas pessoas”  
(Gonzaguinha)

## DEDICATÓRIA

- A duas mulheres fundamentais em minha vida: Ma. Aurília Abreu de Paula, minha mãe e Terezinha Pereira Paula. Por acreditarem em meu potencial e pelo incentivo demonstrado durante minha jornada acadêmica.
- A madrinha Lúcia (*in memóriam*) obrigada pelo apoio e proteção. Partistes muito cedo, deixastes grande saudade...
- Aos povos do mar (pescadores, marisqueiras, algueiras e artesãos) do Ceará, por sua luta por mais dignidade e respeito.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Criador, pela dádiva da vida.
- A Profa. Dra. Rozane Valente Marins pelos ensinamentos e orientação durante estes quase três anos e pela oportunidade da retomada da prática acadêmica.
- Aos amigos do Laboratório de Biogeoquímica Costeira: Ilene Matanó, Saulo Robério, Franzé Dias, Ariel Vaismam, Edvar, Janaina e Djalma. Pelo companheirismo e pelo apoio manifestado de diferentes formas ao longo destes quase três anos de convivência.
- Ao Prof. Dr. Edilberto Rocha Silveira pelo espaço cedido no Cenaurem – Centro Nordestino de Aplicação e Uso da RMN. E a seu orientando Daniel Esdras de Uchoa, responsável pelas análises do  $^{31}\text{P}$  RMN , pela atenção e interesse dispensados.
- A Profa. Maria Alcione Almeida Chagas, pela acolhida no grupo "A magia da Química" em 1994, ainda na graduação e pelo empréstimo do colorímetro, sem o qual não seria possível realizar as análises de fósforo.
- Ao Prof. Dr. Carlos Artur Sobreira Rocha, pela ajuda valiosa quando da análise estatística dos resultados.
- Ao Prof. Ms. Francisco Belmino Romero, pela atenção dispensada e pelos conselhos valiosos.
- A Fundação Cearense de Amparo à Pesquisa – Funcape, pelo apoio financeiro através de bolsa de mestrado.
- Aos funcionários da Biblioteca do Labomar: Stella, Cristini, Edilson e Moises, pelo atendimento atencioso sempre dispensado.
- Aos amigos que encontrei no Labomar.

## RESUMO

A presente dissertação tem por objetivo determinar a distribuição geoquímica do fósforo total bem como das suas frações geoquímicas existentes nos sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe, Estado do Ceará. As informações geradas neste projeto mostram que este sistema estuarino apresenta concentrações de fósforo total, inorgânico e orgânico total nos sedimentos, inferiores a de outros sistemas naturais que apresentam fósforo limitação.

Os resultados gerados nas duas campanhas no canal estuarino foram submetidos a análise estatística e revelaram não haver alterações significativas do estoque de fósforo total depositado no sedimento no intervalo de tempo entre as coletas. No entanto, três pontos de coleta apresentaram diferenciação estatística em relação aos demais, o que pode estar relacionado a retenção hídrica ou ao aporte de efluentes urbanos ou de aquicultura na região do estuário compreendida entre Aracati e a desembocadura do canal do amor. Ambas as hipóteses carecem de amostragens específicas e não foram contempladas neste projeto.

Os perfis de testemunho demonstraram uma ligeira tendência de aumento nas concentrações das três frações de fósforo analisadas (fósforo total, inorgânico total e orgânico total) nas camadas superiores. Indicando que nos últimos anos o estuário tem se comportado como um retentor de fósforo, o que pode repercutir na produtividade deste ecossistema.

A partir das correlações estatísticas das frações inorgânicas com os carreadores geoquímicos (matéria orgânica total e facilmente oxidável, ferro e carbonatos) e com os parâmetros hidroquímicos (salinidade, pH, oxigênio dissolvido) pode-se constatar que predominam principalmente as formas férricas e carbonáticas do fósforo nos sedimentos superficiais na porção estuarina entre a Aracati e a foz do estuário.

Aparentemente as condições ambientais do canal principal do estuário contribuem para o seqüestro de fósforo da coluna d'água e sua deposição nos sedimentos. Diferentemente do que ocorre nos canais secundários (Gamboas) onde as condições anóxicas favorecem sua manutenção na coluna d'água e/ou liberação do leito sedimentar.

O impacto do grande número de barragens ao longo da bacia de drenagem do Rio Jaguaribe é em parte evidenciado pelos resultados obtidos para o fósforo detrítico (fração inorgânica essencialmente fluvial) pois os dados confirmam a retenção do nutriente na porção mais continental do estuário. Por outro lado, esta fração é remobilizada na foz do estuário em virtude da erosão costeira que ocorre na foz do rio, devido a baixa vazão fluvial e a retenção de sedimentos pelas inúmeras barragens do rio.

O emprego da Espectrofotometria de Ressonância Magnética Nuclear  $^{31}\text{P}$ , na especiação da fração orgânica pode constituir uma importante ferramenta no monitoramento ambiental da região, visto que a mesma permite qualificar e quantificar as espécies de fósforo orgânico presentes no sedimento, entretanto a metodologia de extração utilizada ainda necessita de otimizações.



## ABSTRACT

The goal of this work is to establish the geochemistry distribution of the total phosphorus as well as its geochemistry fraction that exist in the sediments of the Jaguaribe River estuary, in the state of Ceara. Information from this project show that the estuary system presents a total phosphorus concentration, inorganic and organic in the sediments, inferior of the others natural systems that presents phosphorus limitation.

The results produced in two campaigns in the estuary water-course were submitted to a statistical analysis and they don't show significant alteration in the total phosphorus stock settled in sediments in periods of time in different gatherings. Nevertheless, three of gatherings presented statistical differentiation regarding to the others and it can be a water retention or to the urban affluents establishments or agriculture in the estuary region located between Aracati and love channel. Both hypothesis need specific samples and they were not considered in this project.

The profiler of evidence show a slight tendency in increasing of concentration of three phosphorus fractions observed (Total phosphorus, total inorganic and, total organic) in superior layers. It indicates that in recent years the estuary has been like a retainer of phosphorus, and this can rebound in the productivity of the ecological system.

Out of statistical correlation of the inorganic fractions with the geochemical boaders (total organical matter and easely oxidizable, iron and carbonates) and with the hydrochemical model (salinity, pH, dissolved oxigen) we conclude the predominance of ferric and carbonates from of phosphorus in superficial sediments located in Aracati and the mouth of the river of the estuary.

Seemingly the ambient conditions of the main estuary water-course contribute for a phosphorus kidnap from the water and your deposition in sediments. In a different way of what happen in secondary water-course (Gamboa) where the anoxidal conditions contribute for its maintenance in water and/or the liberation of the sedimental river-bed.

The impact of a great number of dams along of Jaguaribe River is observed in the results from the phosphorus found into the waters. Because the information

corroborate the retention of nutrients in the continental part of the estuary. On the other hand, this fraction is revolved in the mouth of the river because the erosion in the coast that happen in the mouth of the river, because of a low fluvial drained and the retention of sediments for many dams in the river.

The use of the Spectrofotometria and Nuclear Magnetic Ressonance in the organical fraction especialization stablish a very important instrument in the ambiental observance of the region, because it permits to qualify and to quantify the kinds of organic phosphorus found in the sediments, nevertheless the use methodology of extraction still needs get better.

## ÍNDICE

### Página

Lista de figuras.....	14
Lista de tabelas.....	16
Lista de siglas.....	18

### 1. INTRODUÇÃO

1.1. Zonas estuarinas: características, contaminação e produtividade.....	19
1.2. Fontes de fósforo para os ecossistemas estuarinos.....	20
1.3. Propriedades e espécies de fósforo na água.....	21
1.4. O fósforo no ambiente sedimentar.....	23
1.5. Partição e especiação geoquímica do fósforo nos sedimentos estuarinos.....	24
1.6. Avaliação das metodologias de extração de frações geoquímicas de fósforo contido em sedimentos estuarinos.....	27
1.7. O fósforo como indicador de impactos antrópicos nos estuários.....	31

### 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral.....	33
2.2. Objetivos específicos.....	33

### 3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Características gerais.....	34
3.2. Aspectos hidroclimáticos – clima regional e local.....	36
3.3. Aspectos geológicos.....	37
3.4. Aspectos geomorfológicos.....	38
3.5. Hidrografia do Baixo Jaguaribe.....	39
3.6. Nível de açudagem .....	40

3.7. Hidroquímica.....	41
3.8. Solos.....	42
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	
4.1. Metodologia de coleta e secagem dos sedimentos.....	45
4.2. Metodologias de análise dos sedimentos.....	48
4.2.1. Extração seqüencial seletiva de fósforo em sedimentos marinhos e estuarinos.....	48
4.2.2. Detecção final de fósforo das diferentes frações geoquímicas através de colorimetria.....	50
4.2.3. Extração do fósforo orgânico e determinação por RMN <sup>31</sup> P.....	51
4.3. Análise estatística.....	52
4.4. Parâmetros Geoquímicos auxiliares.....	53
4.4.1. Matéria orgânica total.....	53
4.4.2. Matéria orgânica facilmente oxidável.....	53
4.4.3. Ferro total nos sedimentos.....	54
4.4.4. Carbonatos nos sedimentos.....	55
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	
5.1. Resultados da otimização dos procedimentos de extração do fósforo total de Berner & Rao, (1994) e Koch et al., (2001).....	56
5.2. Validação metodológica de determinação de ortofosfato.....	56
5.3. Carradores geoquímicos do fósforo sedimentar.....	57
5.4. Distribuição geoquímica do fósforo nos sedimentos superficiais.....	59
5.4.1. Partição do fósforo total, inorgânica e orgânico e suas correlações com carreadores geoquímicos.....	59
5.4.2. Comparação dos resultados encontrados com dados da literatura para indicar a qualidade ambiental do estuário.....	67

5.4.3. Distribuição geoquímica temporal do PT, PIT e POT em testemunho sedimentar.....	69
5.4.4. Partição do fósforo inorgânico total, distribuição e comportamento geoquímico das frações P-Fe, P-Acet. e P-Detr.....	73
5.4.5. Partição geoquímica do fósforo num ambiente estratificado quimicamente.....	77
5.4.6. Especiação do fósforo orgânico por Ressonância Magnética Nuclear $^{31}\text{P}$ .....	78
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>81</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>83</b>

**LISTA DE FIGURAS*****Página***

Figura 1.1. Resumo das frações de fósforo determinadas neste estudo de acordo com a metodologia de Berner & Rao.,(1994).....	30
Figura 3.1. Imagem de satélite da área de estudo compreendendo a porção estuarina do Rio Jaguaribe/CE (adaptado de <a href="http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.gov.br/">http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.gov.br/</a> , acessado em 12/04/03).....	34
Figura 3.2. Canal secundário e floresta de manguezal no estuário do Rio Jaguaribe/CE (novembro de 2001).....	35
Figura 3.3. Pluviosidade média anual tomando como base a estação meteorológica de Aracati (adaptado de <a href="http://www.funceme.br">www.funceme.br</a> , acessada em 20/05/04).....	37
Figura 4.1. Localização dos pontos de coleta de sedimentos no estuário do Rio Jaguaribe/CE.....	47
Figura 4.2. Esquema de extração seqüencial seletiva de fósforo contido em sedimentos segundo Berner & Rao, (1994).....	49
Figura 5.1. Distribuição e partição geoquímica do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (novembro de 2001).....	60
Figura 5.2. Distribuição e partição geoquímica do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (outubro de 2003).....	62
Figura 5.3. (a) Núcleos urbanos: cidades de Aracati e Fortim. (b) Tanques de cultivo de camarão nas imediações de Aracati.....	66
Figura 5.4. Distribuição vertical média das concentrações de fósforo total (PT) a partir de dois testemunhos coletados no ponto (Te.1) no estuário do Rio Jaguaribe/CE.....	70
Figura 5.5. Distribuição vertical média das concentrações de fósforo inorgânico total (PIT), a partir de dois testemunhos coletados no ponto (Te.1) no estuário do Rio Jaguaribe/CE.....	71

Figura 5.6. Distribuição vertical média das concentrações de fósforo orgânico total (POT), a partir de dois testemunhos coletados no ponto, no estuário do Rio Jaguaribe/CE.....	72
Figura 5.7. Distribuição das frações inorgânicas do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (novembro de 2001)..	74
Figura 5.8. Distribuição das frações inorgânicas do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (outubro de 2003).....	75
Figura 5.9. Espectro de ressonância magnética nuclear $^{31}\text{P}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ , 202MHz) de sedimentos coletados na foz do Rio Jaguaribe/CE (outubro de 2003).....	78

**LISTA DE TABELAS*****Página***

Tabela 01 – Porcentagem de espécies de fosfato inorgânico dissolvido a diferentes pH (adaptado de Esteves, 1998).....	22
Tabela 02 – Nível de açudagem estimado para cada município (adaptado de Moraes et al., 2002).....	41
Tabela 03 – Identificação dos solos conduzidas com base em informações contidas em levantamentos a nível exploratório e de reconhecimento (adaptado de Moraes et al., 2002).....	43
Tabela 04 – Localização dos pontos de coleta de sedimentos superficiais e de perfil de testemunho no estuário do Rio Jaguaribe.....	45
Tabela 05 – Resultados para determinação do fósforo total (PT), em amostras de padrão de sedimento estuarino NIST, referência 1646a.....	57
Tabela 06 – Teores dos principais carreadores geoquímicos determinados para sedimentos coletados nas campanhas de novembro de 2001 e outubro de 2003, no canal estuarino do Rio Jaguaribe/CE.	58
Tabela 07 – Coeficientes de correlação entre as frações de fósforo total, inorgânico total e orgânico total e os parâmetros geoquímicos e hidroquímicos determinados na campanha de novembro de 2001, para 9 graus de liberdade e $\alpha = 0,05$ .....	61
Tabela 08 – Coeficientes de correlação entre as frações de fósforo total, inorgânico total e orgânico total e os parâmetros geoquímicos e hidroquímicos determinados na campanha de outubro de 2003, para 10 graus de liberdade e $\alpha = 0,05$ .....	63
Tabela 09 – Resultado da aplicação do teste de Tukey para os 17 pontos de coleta, nas duas campanhas realizadas no canal estuarino do Rio Jaguaribe/CE. Os valores correspondem as diferenças honestamente significativas entre duas médias que são comparados ao HSD calculado.....	65
Tabela 10 – Comparação entre frações de PT, PIT e POT determinadas nos	



sedimentos do Rio Jaguaribe/CE e as relatadas na literatura mundial.

68

Tabela 11 – Comparação entre os teores médios de fósforo orgânico em sedimentos de áreas submetidas a especiação desta fração por Espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$ .

80

## **LISTA DE SIGLAS**

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

FUNCEME – Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos.

IPLANCE – Instituto de Planejamento do Ceará

PT – Fósforo total

PIT – Fósforo inorgânico total

POT – Fósforo orgânico total

P-Fe – Fósforo associado a ferro

P-Acet. – Fósforo associado a carbonatos

P-Detr. – Fósforo detrítico

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SRH – Secretaria de Recursos Hídricos

UFC – Universidade Federal do Ceará

## **1. INTRODUÇÃO.**

### **1.1. Zonas estuarinas: características, contaminação e produtividade.**

Os estuários por representarem áreas de interface oceano/continente apresentam uma elevada transitoriedade em suas condições ambientais, onde podemos constatar uma elevada reatividade geoquímica, em virtude da mistura das águas doces com as águas salinas, promovendo constantes modificações em seus parâmetros hidroquímicos (Miranda *et al.*, 2002).

Além dos fatores modificadores naturais, existe também a contribuição direta do homem através de ações de diferentes naturezas e extensões, que na maioria dos casos levam a alterações significativas na qualidade dos ecossistemas estuarinos. Nos últimos anos, em virtude do acelerado crescimento urbano-industrial das cidades, têm aumentado substancialmente o aporte, de cargas poluentes para os ecossistemas aquáticos costeiros como as lagoas, lagos e estuários (Nürberg & Peters, 1984; Esteves, 1998; Andrieux & Aminot, 2001). Estes ecossistemas são de grande relevância para a manutenção de diversas espécies de animais e plantas. Os efeitos deletérios ocasionados pelo aporte de poluentes, além de obviamente, comprometer a qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos costeiros, acaba por prejudicar inúmeras atividades antrópicas como por exemplo a pesca, a coleta de mariscos e a atividade aqüícola (Boyd & Laurence, 1999).

Os estuários servem como corredores para a passagem de materiais continentais dissolvidos ou em suspensão, em direção ao mar. Além disso, representam zonas de deposição, funcionando como verdadeiros "filtros" para alguns compostos químicos. No entanto, é importante salientar que estes podem não ser depósitos definitivos, em virtude de alterações geoquímicas importantes que podem ocorrer no material sedimentado ou a processos erosivos (Dyer, 1997).

Uma gama enorme de materiais pode chegar aos estuários, como resultado do aporte fluvial e de atividades desenvolvidas ao longo da bacia de drenagem do rio, como por exemplo efluentes agro-urbano-industriais. Dentre estes materiais, encontra-se o fósforo que é um nutriente essencial para a manutenção da vida, fazendo parte de diversas moléculas dos organismos vivos (i.e, ATP, ácidos nucléicos, fosfolipídeos). Este elemento é também considerado um nutriente

limitante para a produção primária das células filoplanctônicas dos sistemas aquáticos costeiros (Froelich *et al*, 1982; Berner & Rao, 1994). Por outro lado, o fósforo tem sido considerado como principal responsável pela eutrofização artificial em águas continentais (Esteves, 1998).

## **1.2. Fontes de fósforo para os ecossistemas estuarinos.**

Existem várias fontes naturais e antrópicas de fósforo para os ecossistemas estuarinos. Rochas, solos e chuvas compreendem fontes naturais do nutriente enquanto que esgotos domésticos, efluentes industriais e efluentes agrícolas compreendem aportes artificiais de fósforo para os sistemas aquáticos.

O intemperismo das rochas fosfáticas (Apatita) e a lixiviação dos solos pelas águas das chuvas representam fontes naturais do elemento. As chuvas também são uma fonte natural de fosfato para os ecossistemas aquáticos e de acordo com cálculos de Cordeiro Netto & Dutra Filho apud Esteves (1998) o aporte de fosfato para o lago Paranoá no Distrito Federal, através da precipitação direta é de  $0,8 \text{ t.ano}^{-1}$  o que representa aproximadamente 0,7% do total.

No entanto o aporte antrópico deste nutriente tem, desde a segunda metade do século XX, se intensificado. O aporte para os rios, lagos e oceanos de compostos fosfatados oriundos de fontes artificiais como os esgotos domésticos e despejos industriais, uso de fertilizantes químicos da agricultura e aquacultura representam um sério problema ambiental.

Detalhadamente, temos que os efluentes domésticos contêm polifosfatos oriundos dos produtos de limpeza que utilizam como uma das matérias-primas o fosfato de sódio,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Esteves, 1998; Osório & Oliveira, 2001). Os esgotos urbanos sem tratamento contem o fósforo principalmente como ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados, oriundos dos dejetos humanos e dos efluentes domésticos. Estas cargas são lançadas diretamente nos cursos d'água, representando uma prática comum na maioria das cidades brasileiras (Osório & Oliveira, 2001). De forma semelhante as indústrias de alimentos contribuem com cargas orgânicas ricas em fósforo (Esteves, 1998).

Outra atividade que contribui para o aporte antrópico de fósforo é a atividade agrícola compreendendo uma fonte importante do elemento, principalmente a partir

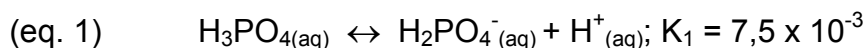
da década de 40 com a introdução de fertilizantes superfosfatados para incrementar a produção. Dentre os superfosfatos o dihidrogenofosfato de cálcio  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  é o principal componente (Branco *et al.*, 2001). Ele é altamente solúvel na água e fornece o fósforo necessário para o crescimento das plantas. O uso de forma indiscriminada de fertilizantes químicos nos solos, além de representar um problema para as águas superficiais, também pode vir a afetar as águas subterrâneas através da infiltração destes.

Abreu *et al.* (2003) descreveram e quantificaram as principais fontes naturais e antrópicas do fósforo para a porção estuarina do Rio Jaguaribe. Estas estimativas foram baseadas no inventário de fatores de emissão das fontes naturais e das atividades antrópicas existentes na região. De acordo com Abreu *et al.* (2003), o solo contribui com cerca de 13% do total de fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe, representando a principal fonte natural para este ecossistema. Por outro lado o estudo aponta que os esgotos urbanos, a pecuária, carcinicultura e a agricultura representam as principais fontes antrópicas do nutriente para o estuário, sendo respectivamente suas contribuições iguais a aproximadamente 39%, 34%, 11% e 4%.

### 1.3. Propriedades e espécies de fósforo na água.

O fósforo é um elemento do bloco p do grupo V. Os elementos deste grupo apresentam todos cinco elétrons no nível mais externo e possuem um estado de oxidação máximo de cinco (em relação ao oxigênio) quando os cinco elétrons participam de ligações, o fósforo pode apresentar número de coordenação 4,5 e 6. Os números de coordenação mais elevados ocorrem pela participação de um ou dois orbitais d, com a correspondente hibridização  $\text{sp}^3\text{d}$  ou  $\text{sp}^3\text{d}^2$ . Os orbitais 3d de um átomo de fósforo isolado são muito maiores que os orbitais 3s e 3p e isto poderia tornar a primeira vista, improvável uma hibridização deste tipo. Contudo, quando ligantes eletronegativos se colocam em torno do elemento, os orbitais 3d sofrem uma contração até atingirem quase o mesmo tamanho que os orbitais 3s e 3p (Lee, 1980)

No ácido fosfórico, o fósforo apresenta em sua forma mais oxidada. Este ácido fraco e poliprótico em meio aquoso se ioniza em três etapas (Masterton, 1990):



As formas fosfatadas dissolvidas ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), são denominadas genericamente como fosfato inorgânico dissolvido ou ortofosfato ou fosfato reativo (P-orto) representando as principais formas assimiláveis do fósforo pelos organismos aquáticos (Esteves, 1998; Osório & Oliveira, 2001).

Em meio aquático o fosfato inorgânico dissolvido pode apresentar-se sob diferentes formas iônicas e suas proporções dependem do pH do meio. Segundo estudos realizados no estuário do Jaguaribe o pH de suas águas varia de 8,01 a 8,29 (Marins *et al.*, 2003). Nesta faixa de pH as espécies dissolvidas de fosfato inorgânico são as apresentadas na Tabela 01.

TABELA 01 – Porcentagem de espécies de fosfato inorgânico dissolvido a diferentes pH (adaptado de Esteves, 1998)

pH	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
7	$3 \times 10^{-4}$	33,0	67,0	$7 \times 10^{-10}$
8	$4 \times 10^{-6}$	3,0	97,0	$2 \times 10^{-3}$
9	$5 \times 10^{-8}$	0,5	99,5	$4 \times 10^{-2}$

Sob condições de pH elevado, como os encontrados em estuários da costa cearense (Marins *et al.*, 2003) grande parte do fosfato inorgânico dissolvido, de acordo com a Tabela 01, encontra-se predominantemente sob a forma  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

#### **1.4. O fósforo no ambiente sedimentar**

Os sedimentos são considerados como integradores dos processos que ocorrem nos ecossistemas aquáticos. O compartimento sedimentar, é na maioria dos ecossistemas aquáticos costeiros, o compartimento que apresenta maior concentração de nutrientes funcionando como um reservatório de nutrientes para os demais compartimentos (Silva, 1990; Jensen *et al.*, 1998).

A dinâmica do fósforo acumulado nos sedimentos é uma função de fatores biológicos, físicos e físico-químicos. Estes fatores são em geral interdependentes e tanto podem favorecer a precipitação do fósforo em solução ou do material particulado, como a sua liberação da fase sólida para a água intersticial e desta para a coluna d'água (Boström *et al.*, 1988; Ruttenberg & Berner, 1993; Ingall & Jahnke, 1997). O biorrevolvimento ou bioturbação, representa um importante fator biológico para a liberação de fósforo e outros nutrientes do sedimento para a coluna d'água (Esteves, 1998). De forma semelhante a ressuspensão de sedimentos em virtude dos ventos ou das marés nos estuários rasos, podem favorecer a liberação de fósforo contido em camadas inferiores. No entanto condições físico-químicas das águas estuarinas, com níveis elevados de oxigênio, pH alcalino, bem como concentrações elevadas de carbonatos e oxihidróxidos de ferro favorecem a manutenção do fósforo na fase sólida (Boström *et al.*, 1988; Ruttenberg & Berner, 1993; Ingall & Jahnke, 1997; Sherman *et al.*, 1998; Koch *et al.*, 2001).

O ciclo do fósforo, de origem antrópica ou natural, na fase sedimentar é múltiplo e complexo (Andrieux & Aminot, 2001) podendo ocorrer associado a matéria orgânica, cálcio, ferro, alumínio ou em fase detrítica, como resultado do intemperismo da apatita. Estudos apontam que a liberação de certas quantidades de fósforo sedimentar pode contribuir para o processo de eutrofização das águas de lagos (Nürnberg & Peters, 1984).

#### **1.5. Partição e especiação geoquímica do fósforo nos sedimentos estuarinos**

O entendimento dos processos biogeoquímicos controladores dos níveis de fósforo biodisponíveis perpassa pelo conhecimento das frações em que se apresenta

o elemento no leito sedimentar. Além disso, o acesso a informações sobre as condições hidroquímicas (i.e. pH, Eh, salinidade), bem como da natureza da matriz sedimentar (i.e. tamanho dos grãos e composição química) colaboram na elucidação de aspectos sobre os processos geoquímicos de imobilização e liberação do fósforo na interface água/sedimento (Ruttenberg, 1992; Ruttenberg & Berner, 1993).

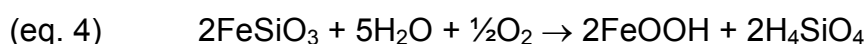
A determinação da concentração total de fósforo nos sedimentos não oferece maiores detalhes sobre os processos biogeoquímicos que envolvem a deposição do fósforo. A partição geoquímica da fração total em inorgânica e orgânica, bem como o detalhamento destas frações, oferecem uma imagem mais completa da dinâmica do elemento no ecossistema estuarino sedimentar (Ruttenberg & Berner, 1993; Berner & Rao, 1994; Koch *et al.*, 2001).

Em ambientes estuarinos tropicais a presença comum de certos íons em solução refletirá fortemente nas espécies de fósforo inorgânico agregadas no sedimento. Nestes sistemas a abundância de íons carbonato e ferro, por exemplo, pode promover a remoção de grande parte dos íons ortofosfato da coluna d'água para a fase sólida. Como principal consequência da precipitação do íon fosfato há a sua exclusão definitiva ou temporária do meio aquático, com implicações sobre o metabolismo de todo o ecossistema, principalmente através da redução de sua produtividade (Esteves, 1998).

Em sistemas onde o aporte de águas fluviais é baixo como em rios intermitentes ou barrados pode haver uma forte penetração de águas marinhas levando sua influência para regiões mais continentais dos estuários, como o que ocorre no estuário do Rio Jaguaribe em épocas de estiagem (Marins *et al.*, 2003). Uma provável consequência da maior influência dos materiais e da hidroquímica marinha pode ser a formação de depósitos carbonáticos do fósforo na forma de fluorapatita carbonática autogênica, de forma semelhante ao que ocorre no nordeste da bacia da Flórida (EUA) (Koch *et al.*, 2001). No mesmo estudo foi demonstrado que a fração carbonática do fósforo, corresponde a cerca de 96% do fósforo inorgânico e 56% do fósforo total. As apatitas marinhas são hidroxiapatita  $[Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2]$ , cloroapatita  $[Ca_{10} (PO_4)_6 Cl]$  e fluorapatita  $[Ca_{10} (PO_4)_6 (FOH)_2]$  (Morel & Hering, Greenwood & Earnshaw, Yen apud Koch *et al.*, 2001). No entanto a fluorapatita é considerada como um depósito diagenético primário em sedimentos carbonáticos marinhos tropicais (Koch *et al.*, 2001).



Uma outra fração significativa do fósforo inorgânico nos sedimentos dos ecossistemas estuáridos tropicais são as frações de fósforo associadas a oxi-hidróxidos de ferro. Estes minerais são bastante comuns em solos de zonas tropicais e conferem tons de castanho, vermelho laranja e amarelo a estes solos (Wilson *et al*, 2000). A alteração intempérica por ação da oxidação leva o  $\text{Fe}^{2+}$  (íon ferroso) em solução à forma  $\text{Fe}^{3+}$  (íon férrico), que pode precipitar como um mineral neoformado no caso os oxi-hidróxidos de ferro, como a Geotita e a Hematita, segundo a equação (4);



Os oxi-hidróxidos de ferro podem absorver espécies fosfatadas ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) em sua superfície, seqüestrando-as para o compartimento sedimentar. Em águas estuarinas oxidadas há um favorecimento do estado de oxidação mais elevado para o ferro. O equilíbrio  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  em condições oxidadas é deslocado no sentido da espécie férrica o que favorece a precipitação de íons fosfato sob a forma de oxi-hidróxidos.

Outra importante fração inorgânica do fósforo é a fração detrítica ou apatita detrítica de origem ígnea ou metamórfica (P – Detr.) que compreende o resíduo resultante dos processos intempéricos sob as rochas da bacia de drenagem. Desta forma, é possível inferir que os constituintes desta porção apresentam origem essencialmente natural. A apatita detrítica pode ter origem ígnea ou metamórfica e compreende o resíduo do fosfato liberado, a partir da forma cristalina dos minerais primários da rocha que são carregados pelas águas fluviais em direção às zonas estuarinas (Esteves, 1998). Desta forma, diferentemente da fluorapatita carbonática autogênica, que representa um importante depósito para o fósforo reativo oceânico a apatita detrítica espelha contribuição continental do fósforo para as zonas estuarinas (Ruttenberg, 1992).

A fração orgânica do fósforo depositado no sedimento é resultado de contribuição de diferentes origens, sua variabilidade de composição dificulta a identificação e quantificação de seus constituintes. O fósforo orgânico é naturalmente heterogêneo visto que os depósitos de matéria orgânica nos sedimentos estuarinos contêm variáveis proporções de matéria orgânica marinha e continental, dependendo

das condições do ambiente deposicional (Ruttenberg, 1992). Além disto, o fósforo orgânico é constantemente modificado em sua essência pelos processos de degradação em trânsito na interface água/sedimento e na porção depositada nas camadas superficiais do sedimento (Ruttenberg, 1992; Carman *et al.*, 2000). Por exemplo, a ação de bactérias produtoras de fitase pode ter grande relevância na remineralização do fosfato, em virtude desta enzima atuar sobre o hexafosfato inositol (ácido fítico) liberando ortofosfato modificando o conteúdo da fração de fósforo orgânico estocado no sedimento (Esteves, 1998).

Grande parte do fósforo orgânico encontra-se nas formas de mono e diésteres de fosfato, cujas ligações características são P-O-C. Os nucleotídeos (AMP e GMP) e os açúcares fosfáticos são exemplos de fósforo monoésteres, enquanto que os ácidos nucléicos (DNA e RNA), os fosfolipídeos e os fosfoglicerídeos são fosforodiésteres (Domingos *et al.*, 2003).

O conteúdo de fósforo orgânico total nos sedimentos costeiros é usualmente determinado de forma indireta, pela subtração do conteúdo de fósforo total menos a soma de todas as frações inorgânicas de fósforo (fluorapatita carbonática autogênica + fósforo ligado a oxi-hidróxidos de ferro + apatita detrítica) ou como resíduo de uma extração seqüencial seletiva (Aspila *et al.*, 1976; Carman & Jonsson, 1991; Ruttenberg, 1992; Carman *et al.*, 2000).

No entanto, o uso da técnica de ressonância magnética nuclear do  $^{31}\text{P}$ , permite a especiação do fósforo orgânico, sendo considerada um poderoso método para caracterização do fósforo orgânico (Newman & Tate, 1982; Ogner, 1983; Ingall *et al.*, 1990; Leinweber *et al.*, 1997; Carman *et al.*, 2000; Taranto *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 2003).

Carman *et al.*, (2000) utilizou a técnica para caracterização de diferentes classes de compostos fósforo orgânico em um numero diferente de ambientes sedimentares marinhos e lacustres, encontrando cinco picos distintos que representam compostos originais ou grupos funcionais de estruturas mais complexas. Os diferentes compostos foram agrupados de acordo com seus deslocamentos químicos e semelhanças funcionais, como se segue:

1. O ortofosfato formados principalmente a partir da hidrólise de ésteres ou associados a metais firmemente ligados a matrizes húmicas com deslocamentos entre 6 e 7ppm;
2. Fosfonatos que são diferentes ácidos fosfóricos, compostos que apresentam ligações diretas C-P com deslocamento entre 18 e 22ppm;
3. Fosfato monoesteres, que representam uma faixa importante de compostos orgânicos (i.e. nucleotídeos, inositol e açucares fosfáticos) com deslocamento entre 0,5 e 5.5ppm;
4. Fosfato diesteres são compostos com ligações P-O como os ácidos nucléicos (DNA e RNA) e fosfolipídeos com deslocamento químico igual a 0 ppm;
5. Piro e Polifosfatos são compostos de ocorrência comum em diferentes tipos de solos (Newman & Tate., 1982; Turner *et al.*, 2003) porém não há registros de sua ocorrência em ambientes sedimentares marinhos (Carman *et al.*, 2000) e apresentam deslocamento químico entre - 4 e -5ppm.

#### **1.6. Avaliação das metodologias de extração de frações geoquímicas de fósforo contido em sedimentos estuarinos.**

Os métodos de extração seqüencial são operacionalmente definidos com base na reatividade da fração que se deseja extrair, espécie alvo, em relação a uma solução extratora conhecida (Ruttenberg, 1992). Os procedimentos adotados visam simular, em laboratório, condições semelhantes as encontradas nos meios naturais, neste intento utilizam-se soluções ácidas, básicas, oxidantes e tampões em concentrações que vão variar de acordo com as propriedades da espécie alvo. A especificidade do extrator é portanto crítica para o sucesso da extração, neste sentido a escolha de um extrator eficiente resulta em melhores resultados analíticos (Forstner & Solomons, 1980; Ruttenberg, 1992).

Para um melhor desempenho e eficiência das técnicas de extração seqüencial seletiva é fundamental que as condições de extração sejam padronizadas e reproduzidas fielmente a cada nova marcha. Condições como o

tamanho dos grãos do sedimento analisado, a temperatura constante, a composição exata do extrator, agitação constante e permanente do extrato, razão sólido/solução e pH devem ser operacionalmente definidas para maior confiabilidade dos resultados (Ruttenberg, 1992; Berner & Rao, 1994).

Existem vários esquemas propostos para a extração seletiva de fósforo nos sedimentos fluviais, marinhos e estuarinos (Aspila *et al.*, 1976; Psenner *et al.*, 1988; Aminot *et al.*, 1993; Ruttenberg, 1992; Stone & English, 1993; Berner & Rao, 1994; Golterman, 1996; Fabre *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2001).

Uma metodologia simples e de razoável precisão para o fracionamento do fósforo em sedimentos, foi desenvolvida por Aspila *et al.*, (1976) resumindo-se a duas etapas de extração que fornecem a fração total (PT) e a fração inorgânica total (PIT), sendo a fração orgânica obtida através da diferença entre as duas primeiras. O fósforo total (PT) é extraído a partir do resíduo de combustão de uma amostra de sedimento, enquanto que a fração inorgânica total (PIT) é extraída de uma amostra de sedimento que não é levada a combustão. Para ambas as frações o procedimento é realizado com solução de HCl 1,0M a temperatura ambiente durante um intervalo de 16H.

Aminot *et al.*, (1993) realizou a especiação do fósforo contido no material particulado e determinou o seu aporte para a baía oriental do Rio Sena utilizando o esquema proposto e desenvolvido por Psenner *et al.*, (1988). O procedimento é realizado de maneira seqüencial e fornece um maior detalhamento das frações inorgânicas do elemento, sendo obtidos o fósforo ligado a ferro, que é extraído com solução de bicarbonato-ditionito de Sódio 0,1M; o fósforo ligado ao alumínio, extraído com solução de NaOH 0,5M e o fósforo da apatita, extraído com HCl 0,5M. A fração orgânica também foi obtida pela diferença entre o fósforo total (PT) e a soma das frações inorgânicas (PIT). Para o fósforo total o procedimento de extração é semelhante ao de Aspilla *et al.*, (1976), porém a solução de HCl tem concentração igual a 0,2M.

O método SEDEX (Ruttenberg, 1992) tem sido utilizado para amostras de sedimentos marinhos e estuarinos (Ruttenberg & Berner, 1993; Eijsink *et al.*, 1996), onde cada etapa da seqüência foi padronizada individualmente, buscando identificar a eficiência e a especificidade das soluções extratoras. Segundo estes autores a metodologia permite a separação de forma efetiva das frações da fluorapatita

carbonática de origem autogênica (P – Acet.) da fluorapatita detrítica de origem ígnea ou metamórfica (P – Detr.) que representam respectivamente a contribuição do fósforo de origem marinha e fluvial. Também fornece resultados seguros para sedimentos que contenham teores de fósforo de até 0,005% p/p, com precisão de 4%, o que garante sua confiabilidade para aplicação em sedimentos de ambientes geralmente muito pobres em fósforo como os ambientes oligotróficos da costa cearense (Ekkau & Knoppers, 1999; Medeiros *et al.*, 1999; Abreu, 2004). Além disso, o método promove a redução do efeito matriz que ocorre quando há adsorções secundárias da espécie em estudo sob a matriz mineral durante o processo de extração. Para minimizar este efeito são realizadas lavagens intermediárias utilizando-se soluções de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e água destilada ( $H_2O$ ) entre as sucessivas etapas de extração.

Stone & English (1993) estimaram a biodisponibilidade do fósforo em sedimentos de dois tributários do Lago Erie (Canadá), através da determinação de cinco frações geoquimicamente definidas: o fósforo fracamente adsorvido, o fósforo reativo solúvel, o fósforo adsorvido por óxidos metálicos, o fósforo ligado a carbonatos e o fósforo orgânico. Os extratores utilizados são semelhantes aos descritos para os esquemas anteriores diferindo em suas concentrações e condições de extração.

A partição do fósforo através do método de Berner & Rao (1994) foi aplicada em sedimentos fluviais e estuarinos do Rio Amazonas e fornece seis frações de fósforo contido nos sedimentos: o fósforo total (PT), o fósforo Inorgânico total (PIT), o fósforo orgânico total (POT). A fração inorgânica é detalhada através da determinação das frações: fósforo ligado a ferro (P-Fe), fósforo ligado a carbonatos (P-Acet.) e fósforo da apatita (P-Detr.). O método combina a marcha analítica de Aspila *et al.* (1976) na obtenção do PT, PIT e POT, e duas etapas de extração descritas no método SEDEX (Ruttenberg, 1992) para a obtenção do P-Fe e P-Acet. O P-Detr. é obtido indiretamente. Uma vantagem apresentada pelo método é a redução da perda de material que pode ocorrer entre cada etapa de extração seqüencial, através da análise em separado de três subamostras, onde cada uma é processada de maneira independente (Berner & Rao, 1994). Os reagentes utilizados são de fácil manuseio e apresentam seletividade comprovada às frações de fósforo que se deseja extrair (Ruttenberg, 1992). Em virtude de sua confiabilidade e

praticidade, este esquema foi escolhido para realização dos objetivos traçados no presente estudo. A Figura 1.1. apresenta um resumo das frações de fósforo determinadas através do esquema de extração de Berner & Rao, (1994).

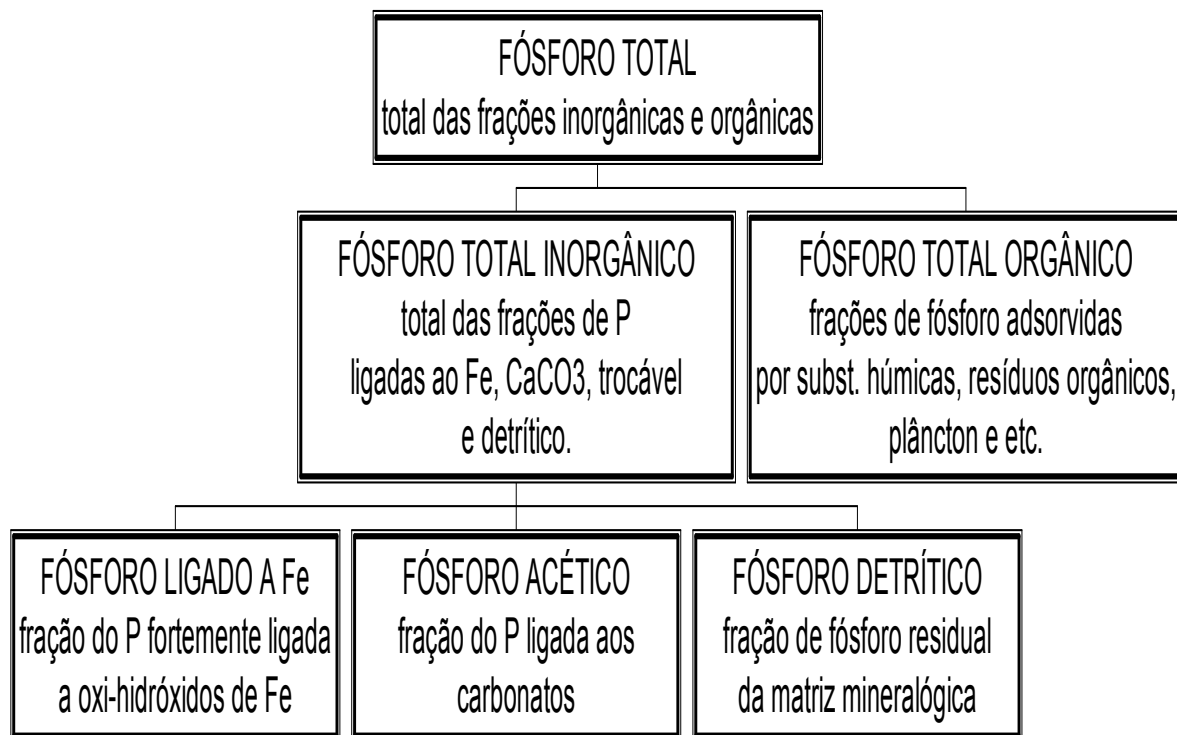


Figura 1.1. – Resumo das frações de fósforo determinadas neste estudo de acordo com a metodologia de Berner & Rao.,(1994).

Uma outra metodologia de extração que surgiu posteriormente foi desenvolvida por Golterman, (1996) que foi aplicada por Fabre *et al.* (1999) em seu estudo sobre a química do fósforo em quatro áreas de manguezal do Rio Sinnamary, na Guiana Francesa. Esta metodologia utiliza compostos quelantes para extração do fósforo depositado nos sedimentos de mangue. A fração de fósforo ligado a ferro ( $\text{Fe}(\text{OOH})\approx\text{P}$ ) foi extraída com solução tampão de Ca-EDTA+Na-Ditionito (pH 8,0). O fósforo ligado a cálcio ( $\text{CaCO}_3\approx\text{P}$ ) foi extraído usando solução de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  (pH 4,5). O conteúdo de fósforo orgânico foi dividido em duas frações distintas o fosfato orgânico solúvel em ácido (ASOP) extraído com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0M e o fosfato orgânico residual (ROP) que é extraído com  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Uma desvantagem apresentada é a não consideração da fase detritica do fósforo em relação ao conteúdo inorgânico total do elemento.

O procedimento de extração seqüencial seletiva implementado por Koch *et al.* (2001) assemelha-se ao método SEDEX (Ruttenberg, 1992). Algumas modificações foram introduzidas como o processo de extração a quente e sob pressão para o PT, além do emprego de uma solução de HCl 5,0M. A maior concentração da solução ácida é justificada pelo autor, em virtude da elevada capacidade tampão dos sedimentos carbonáticos da baía da Flórida (EUA). Outra modificação foi a purga do excesso de gás sulfídrico que é formado durante a lixiviação do P-Fe, cuja extração ocorre em solução de ditionido-bicarbonato de sódio. Experimentos foram realizados a fim de testar se o procedimento de extração do fósforo total (a quente e sob pressão), realizado por Koch *et al.* (2001) apresenta uma maior eficiência em relação ao procedimento de extração ácida a temperatura ambiente de Berner & Rao (1994) para os sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe, cujos resultados serão discutidos posteriormente.

### **1.7. O fósforo como indicador de impactos antrópicos nos estuários.**

Os barramentos dos rios, prática comum na região do semi-árido brasileiro, bem como a contaminação dos recursos hídricos por efluentes de diferentes origens são problemas que afetam a hidroquímica dos ecossistemas estuarinos (Marins *et al.*, 2003; Abreu, 2004) e conseqüentemente podem alterar o comportamento geoquímico do fósforo no ambiente estuarino.

O avanço de águas oceânicas observado continente adentro e a elevação do pH pode, por exemplo, afetar as populações de crustáceos e peixes, bem como o ecossistema manguezal, visto que estas populações são expostas durante longos períodos do ano ao stress salino, afetando sua produtividade e alterando o equilíbrio ecológico (Lacerda & Marins, 2002).

O decaimento do transporte de sedimentos associado a ação das forçantes marinhas promove erosão de depósitos de sedimentos próximos à foz do rio remobilizando materiais até então enterrados, redistribuindo-os no interior do sistema estuarino (Lacerda & Marins, 2002; Marins *et al.*, 2002; 2003).

Um outro impacto observado, imediato ao seqüestro dos sedimentos pela barragem, é o decaimento nas entradas de nutrientes para os estuários e as águas costeiras adjacentes (Tundisi, 1999). A costa cearense está situada na porção leste

da LME (Large Marine Ecosystem) (Ekkau & Knoppers, 1999) cujas condições de suas águas são oligotróficas, com concentrações de clorofila  $\underline{a}$  em torno de 0,05 a 0,5 mg.m<sup>3</sup> e produtividade primária em torno de 0,02 a 0,2 g C.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. Desta maneira a maior parte da produção primária das águas costeiras cearenses depende das entradas de nutrientes derivados dos rios (Medeiros *et al*, 1999).

A depleção nos fluxos fluviais de nutrientes e em especial do fósforo, não afeta apenas a produtividade biológica do sistema estuarino, mas pode provocar também modificações nas espécies geoquímicas do elemento na forma dissolvida ou depositada no sedimento, bem como na proporção entre estas.

Por outro lado, o crescimento urbano identificado na costa do nordeste, também é observado na região do Baixo Jaguaribe. Sendo que na maioria das cidades situadas no entorno da bacia de drenagem do Rio Jaguaribe os efluentes urbanos são despejados em seu curso, sem tratamento adequado (IPLANCE, 1997). Estimativas elaboradas para a área de estudo, indicam que os esgotos urbanos representam a maior fonte de fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe, onde a quantidade emitida deste elemento encontra-se entre 37 e 56t.ano<sup>-1</sup>, ou 39% do total (Abreu *et al.*, 2003). No mesmo estudo um valor aproximado foi estimado para a pecuária, cujo a carga relacionada a este setor produtivo ficou na ordem de 40t.ano<sup>-1</sup>, ou 34% do total de fósforo que entra no sistema estuarino do Rio Jaguaribe.

Desta forma, neste estudo o levantamento da partição geoquímica do fósforo contido em sedimentos poderá auxiliar na identificação das diferentes contribuições naturais e/ou de origem antrópica de fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O presente projeto tem por objetivo determinar a distribuição geoquímica do fósforo total bem como das suas frações geoquímicas existentes nos sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe, Estado do Ceará.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Determinar os teores totais de fósforo em sedimentos, para caracterizar a distribuição geoquímica do elemento no estuário do Rio Jaguaribe.
- Realizar o fracionamento do fósforo total, identificando as formas geoquímicas as quais o elemento está associado no sedimento, através do uso de extração química seletiva.
- Verificar o uso da caracterização das espécies geoquímicas de fósforo em sedimentos estuarinos do semi – árido, como indicador de qualidade ambiental do estuário do Rio Jaguaribe/CE.
- Correlacionar os resultados das frações geoquímicas do fósforo aos teores dos principais carreadores geoquímicos atuantes na porção estuarina do Rio Jaguaribe.
- Verificar a variação na deposição do fósforo total e das frações inorgânica e orgânica do fósforo no estuário médio, ao longo de tempos recentes, através da determinação destes em perfil sedimentar.
- Verificar se a estratificação química existente nos canais secundários do estuário do Rio Jaguaribe, afeta a deposição do fósforo em sedimentos superficiais.

### 3. ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1. Características gerais.

A área de estudo está compreendida na porção inferior do Rio Jaguaribe (Baixo Jaguaribe) no Estado do Ceará, no semi-árido do nordeste brasileiro, encontrando-se inserida no Litoral Leste a cerca de 125Km da cidade de Fortaleza, com acesso através das rodovias CE – 040 e BR – 116. Estende-se da barragem do Canal do Trabalhador em Itaiçaba até a foz do Rio Jaguaribe, na cidade de Fortim.

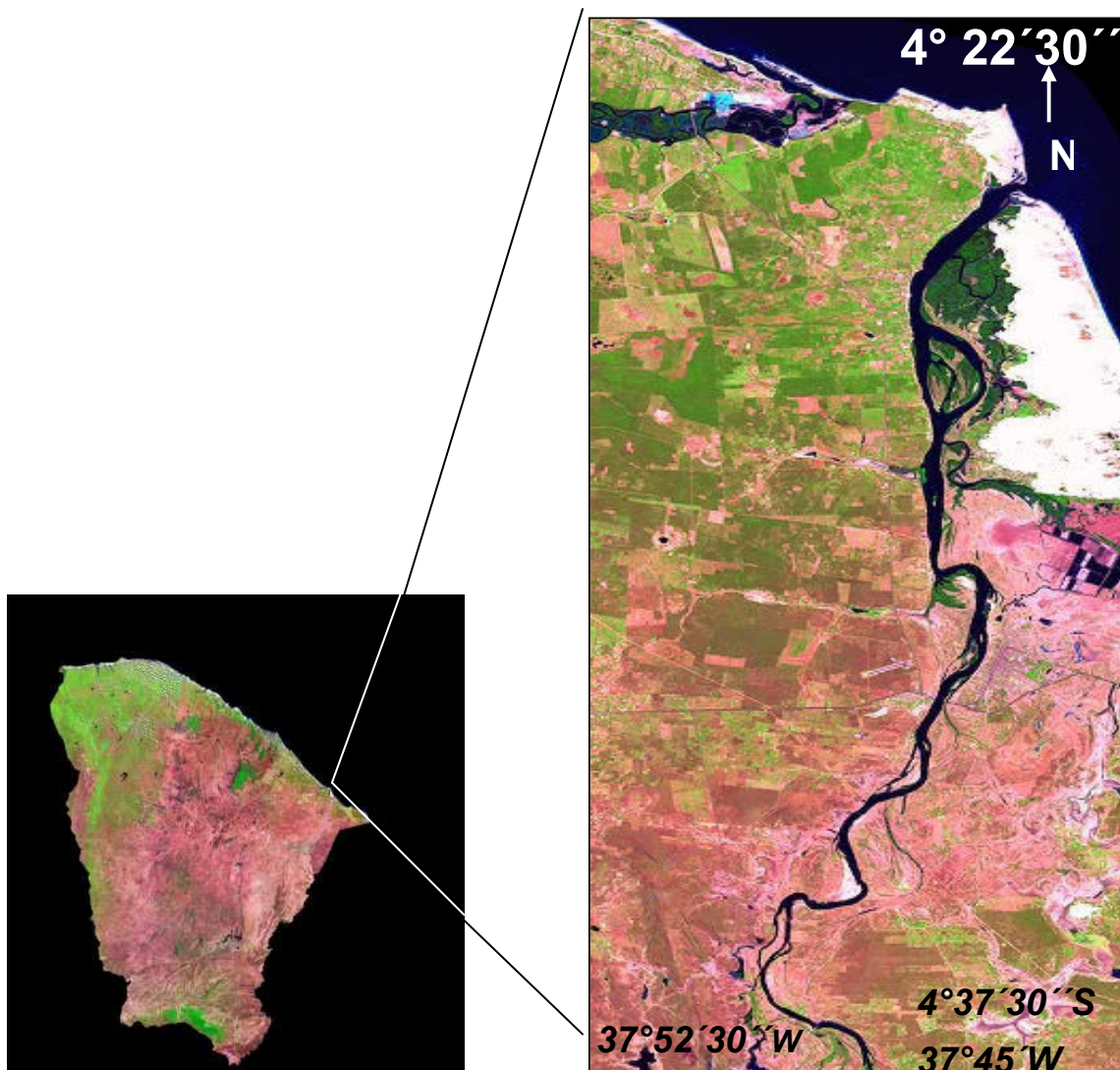


Figura 3.1. Imagem de satélite da área de estudo compreendendo a porção estuarina do Rio Jaguaribe/CE (adaptado de <http://www.cdbrazil.cnpm.embrapa.br/>, acessado em 12/04/03).

Esta região apresenta-se, do ponto de vista ambiental, conservada, muito embora algumas ações antrópicas ocorram em seu entorno tais como: urbanização, agricultura, aquicultura, turismo e de uma forma mais significativa os impactos relacionados ao intenso barramento de suas águas no decorrer de seu curso. A Figura 3.2. apresenta aspectos de um canal secundário e da floresta de manguezal no estuarino do Rio Jaguaribe, próximo a cidade de Fortim.



Figura 3.2. – Canal secundário e floresta de manguezal no estuário do Rio Jaguaribe/CE (novembro de 2001).

As cidades do Baixo Jaguaribe são Alto Santo, Ibicuitinga, Jaguaruana, Limoeiro do Norte, Morada Nova, Palhano, Quixeré, Russas, São João do Jaguaribe, Tabuleiro do Norte, Aracati, Fortim, Icapuí e Itaiçaba. No entanto, o estuário do Rio Jaguaribe está compreendido na microrregião envolvendo as quatro últimas cidades citadas anteriormente, perfazendo um total de cerca de 90 mil habitantes (Silva *et al.*, 2000).

A urbanização crescente que se desenvolve nestas cidades não é acompanhada de investimentos em saneamento básico por parte do poder público local ou estadual. A deficiência ou inexistência de tratamento dos efluentes urbanos é comum nos municípios do Baixo Jaguaribe (Silva *et al.*, 2000). De tal maneira que este constitui a fonte antrópica que contribui com

um maior percentual de fósforo para o ecossistema estuarino do Rio Jaguaribe (Abreu *et al.*, 2003).

### **3.2. Aspectos Hidroclimáticos – clima regional e local.**

A bacia do rio Jaguaribe está inserida na zona de domínio do clima semi-árido. De forma marcante este clima apresenta dois períodos distintos, sendo um longo e seco com duração média de oito meses por ano e um curto, chuvoso e irregular, este período é conhecida como quadra invernososa. A irregularidade no período chuvoso pode chegar ao extremo com prolongada ausência das chuvas, mais de oito meses sem chuva, o que caracteriza a “seca” na região, (Maia, 1993).

Conforme Silva *et al.*, (2000), no Ceará, a circulação atmosférica em seu conjunto climático está vinculada a três principais sistemas sinóticos geradores de precipitação: os Sistemas Frontais (Frentes Frias) com formação original no Pólo Sul, a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) que oscila na faixa tropical e um Centro de Vorticidade Ciclônica, com uma ação variável quanto ao período de chuvas.

Especificamente na zona costeira, há outros sistemas de menor nível de abrangência, que provocam linhas de instabilidade, induzindo a formação de brisas marinhas, que levam a situações de clima diferenciados no litoral com relação ao interior do estado onde predominam condições de semi-aridez. (Silva *et al.*, 2000).

No Baixo Jaguaribe, do município de Alto Santo até a foz do rio em Fortim a pluviometria apresenta dois períodos bem marcados distintos ao longo da região, sendo um seco de julho a dezembro e outro chuvoso de janeiro a junho e na faixa litorânea do Baixo Jaguaribe, o trimestre de maior incidência pluviométrica é o que vai de fevereiro a abril com cerca de 59,2% das precipitações, sendo que o primeiro semestre do ano concentra mais de 93% das precipitações anuais (FUNCEME, 2004). Além disso, há também uma grande variabilidade anual dos índices pluviométricos, com anos extremamente secos e outros chuvosos (Figura 3.3.).

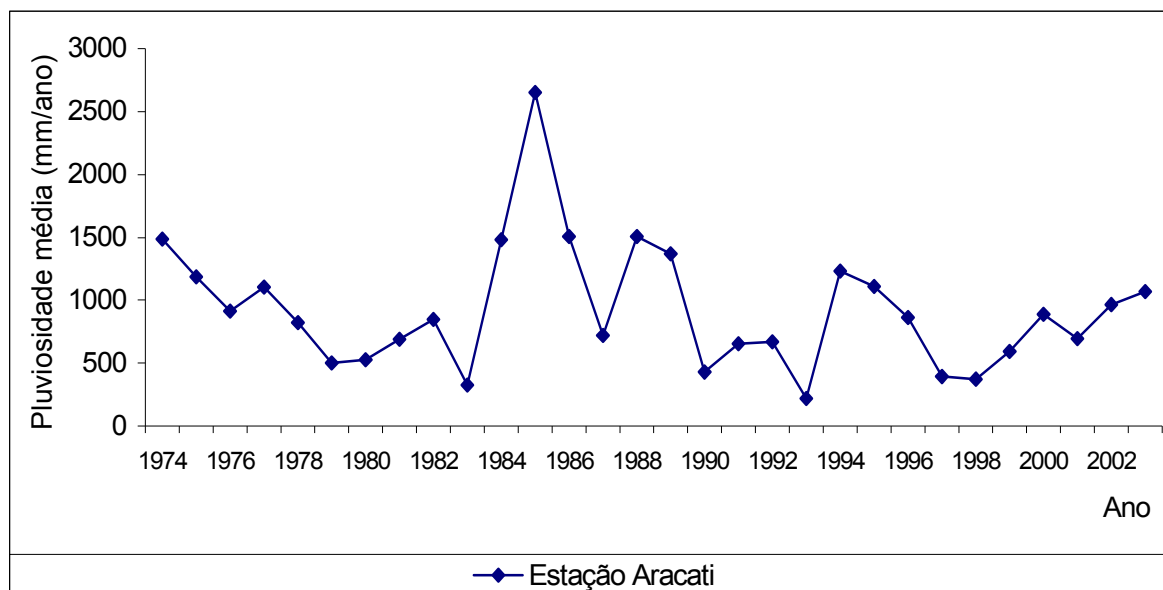


Figura 3.3. – Pluviosidade média anual tomando como base a estação meteorológica de Aracati (adaptado de [www.funceme.br](http://www.funceme.br), acessada em 20/05/04).

Como característica do regime térmico da região, temos elevadas temperaturas e reduzidas amplitudes com uma média anual na faixa de 26,9°C, com variações de no máximo 5°C, sendo o triênio de julho a agosto o que apresenta menores médias de temperatura, enquanto que o período compreendido entre outubro a fevereiro apresenta os maiores valores (IPLANCE, 1997; Silva *et al.*, 2000).

Segundo Maia (1993) a análise dos ventos na estação de Aracati demonstra que na região costeira predominam os ventos alísios com velocidades inferiores a 3,0m/s no período chuvoso, aumentando significativamente no período seco atingindo valores superiores a 4,0m/s. Outro aspecto relevante sobre a área de estudo, é a média anual de insolação que situa-se próximo de 3000h/ano.

### 3.3. Aspectos geológicos.

A geologia do Baixo Jaguaribe está contextualizada por seqüência litoestratigráfica onde são identificadas rochas que compõem o embasamento cristalino, rochas plutono-vulcanossedimentares e coberturas sedimentares não metamorfizada (Morais *et al.*, 2002).

O embasamento cristalino é composto principalmente de rochas gnaissicas e migmatíticas, quartzitos, micaxistos e ocorrências de corpos granitóides, mostrando elevado grau metamórfico variando da fácies anfibolito a granulito (Complexo Caicó/Nordestino), correspondendo ao Arqueano (Maia, 1993; Morais *et al.*, 2002).

A seqüência plutonovulcanosedimentar é formada de rochas de grau metamórfico mais brando (fácies xisto verde a anfibolito) conhecido na literatura científica com Grupo Orós, sendo formado por hornblenda, biotita-gnaise, micaxistos com granada, esturolita e sericita, quartzitos, mármore localmente com magnesitas, associados a metavulcânicas ácidas e básicas, metabasaltos amigdalóides e corpos de ortognaisses porfiríticos (Proterozóico) (Morais *et al.*, 2002).

As coberturas sedimentares não metamorizadas incluem os sedimentos cretácicos da Bacia Potiguar, as formações Barreiras, Tibau e Faceira na transição Terciário-Quaternário e os sedimentos quaternários pleistocênicos e holocênicos. (Morais *et al.*, 2002).

De acordo com IPLANCE, (1997), não são encontrados depósitos minerais fosfáticos para área objeto deste estudo. Desta maneira pode-se concluir que a contribuição de fontes litogênicas de fósforo são pouco significativas para o conteúdo total de fósforo presente nos sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe.

### **3.4. Aspectos geomorfológicos.**

A grande variedade de rochas e as deformações estruturais registradas influem nas características geomorfológicas da região do Baixo Jaguaribe. A esses fatores se acrescentam as influências paleoclimáticas, flutuações eustáticas – através do movimento quaternário transgressivo e regressivo – e a morfodinâmica atual.

Na área de transição do Médio para o Baixo Jaguaribe onde a depressão sertaneja têm maior abrangência espacial, algumas características ambientais podem ser ressaltadas: solos rasos e freqüentes afloramentos rochosos; elevada freqüência de cursos d'água dotados de escoamento intermitente e vegetação generalizada de caatinga.

Os depósitos sedimentares são representados pelas rochas cretáceas do Grupo Apodi e pelas coberturas clásticas cenozóicas da Formação Barreiras que recobrem o embasamento cristalino, além dos sedimentos aluviais e dos depósitos litorâneos quaternários.

A Formação Barreiras é referida como plio-pleistocênica e é composta por argilas e arenitos avermelhados com níveis caulínicos e conglomerados grosseiros com matriz arenosa vermelha (Morais *et al.*, 2002).

Os sedimentos aluviais holocênicos estão distribuídos nas porções marginais do Rio Jaguaribe. Os aluviões, são constituídos por areias finas a grosseiras além de cascalho inconsolidado e depósitos argilosos. Nos estuários há predominância de sedimentos flúvio-marinhos argilosos combinados à matéria orgânica em decomposição. Os sedimentos aluviais formam planícies fluviais e os baixos níveis de terraços chegam a 10Km de largura. Nas planícies fluviais estão os depósitos argilosos do Baixo Jaguaribe com solos indiscriminados de mangue dotados desta vegetação (IPLANCE, 1997; Morais *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2000).

A planície litorânea composta por sedimentos de dunas e de paleodunas, que apresentam no primeiro caso deposição recente, enquanto no segundo caso a deposição ocorreu no início do Holoceno (Morais *et al.*, 2002).

### **3.5. Hidrografia do Baixo Jaguaribe.**

O Baixo Jaguaribe representa uma área de 11.558 Km<sup>2</sup>, o que significa cerca de 15,5% da área de sua bacia. O padrão de drenagem dominante na área do Baixo Jaguaribe é o anastomosado, sendo os principais afluentes pela margem esquerda são o Banabuiú e Palhano, os riachos Livramento e Santa Rosa entre outros; pela margem direita o Rio Figueiredo, o riacho dos Bezerras somados a uma gama de pequenos tributários (Morais *et al.*, 2002).

Apesar do área cortada pelo rio Jaguaribe, em seu baixo curso, envolver 14 cidades, apenas as cidades de Itaiçaba, Aracati e Fortim estão situadas na zona de influência estuarina. Portanto as atividades que se desenvolvem nestes municípios têm maior relevância sobre o padrão de distribuição do fósforo e suas partições geoquímicas apreciadas neste estudo. No entanto um dos pontos de coleta compreende a porção a montante do Canal do Trabalhador, sendo portanto

influenciado pelas contribuições naturais e antrópicas que ocorrem rio acima, entretanto não se pode deixar de considerar que o rio é fortemente barrado e que nutrientes como o fósforo são transportados principalmente associado ao material em suspensão que é retido fortemente nas barragens (Lacerda & Marins, 2002).

O fato do Canal do Trabalhador, situado na cidade de Itaiçaba, funcionar como uma barreira artificial para a mistura das águas marinhas com as águas doces oriundas do curso superior do rio, permite afirmar que durante a maior parte do ano a dinâmica dos processos que ocorrem na zona estuarina do rio Jaguaribe recebe uma influencia mais significativa dos processos ligados as atividades que se desenvolvem na bacia de drenagem onde estão inseridas as três cidades citadas anteriormente. No entanto, na época de maior intensidade das chuvas na região, o maior volume de água faz com que haja o trasbordamento do rio por esta passagem de Itaiçaba. Desta maneira o estuário passa a receber águas oriundas de áreas superiores do Baixo Jaguaribe.

### **3.6. Nível de açudagem.**

De acordo com Secretaria de Recursos Hídricos – SRH, (1992) existem cerca de 4750 reservatórios construídos no curso da bacia hidrográfica do Rio Jaguaribe, sendo classificados de acordo com o tamanho como: muito pequenos, pequenos, médios, grandes e muito grandes. A capacidade total de armazenamento é de cerca de 696 milhões de m<sup>3</sup> de água. Apesar do grande número de reservatórios encontrados a grande maioria deste armazena apenas cerca de 30% do volume total enquanto que os grandes reservatórios, que representam em torno de 1% do total de reservatórios, concentram mais de 70% de toda a água armazenada na bacia do Rio Jaguaribe. Dentre estes os açudes Castanhão e Óros são os de maior relevância, com capacidades respectivas de  $4,5 \times 10^9$  m<sup>3</sup> e  $1,9 \times 10^9$  m<sup>3</sup>. O volume armazenado em açudes na região do Baixo Jaguaribe é da ordem de 390 milhões de m<sup>3</sup> de água. No município de Aracati e Itaiçaba são encontrados um total de 17 e 3 açudes respectivamente, com capacidades variáveis listadas na Tabela 02, como segue:



TABELA 02 – Nível de açudagem estimado para cada município (adaptado de Moraes *et al.*, 2002).

Município: ARACATI			Município: ITAIÇABA		
Dimensão (1000m <sup>3</sup> )	Nº de Açudes	Volume total armazenado (1000 m <sup>3</sup> )	Dimensão (1000m <sup>3</sup> )	Nº de Açudes	Volume total armazenado (1000 m <sup>3</sup> )
0 – 100	5	280	0 – 100	-	-
100 – 500	6	950	100 – 500	2	290
500 – 1000	1	510	500 – 1000	1	650
1000 – 3000	3	6330	1000 – 3000	-	-
3000 – 10000	1	5760	3000 - 10000	-	-
> 10000	1	16220	> 10000	-	-
<b>TOTAL</b>	<b>17</b>	<b>30050</b>	<b>TOTAL</b>	<b>3</b>	<b>940</b>

### 3.7. Hidroquímica

Apesar da importância da bacia hidrográfica do Rio Jaguaribe para o desenvolvimento do Estado do Ceará, são escassas as informações sobre sua hidroquímica. O grupo de pesquisa do Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar (Labomar/UFC) tem desenvolvido ações no sentido de avaliar as variações hidroquímicas na porção estuarina do Rio Jaguaribe (Marins *et al.*, 2002, 2003). Fatores naturais e antrópicos influenciam fortemente a hidroquímica da porção estuarina do rio, como o regime sazonal de chuvas e a construção de barragens. O baixo aporte de água doce durante longos períodos do ano associado ao regime de meso-marés, permite a entrada e a permanência de águas salinas até 34Km da foz do rio (Marins *et al.*, 2002, 2003).

Medidas de parâmetros hidroquímicos revelaram uma elevada e constante salinidade das águas do canal estuarino (36,5‰ a 39,10‰) durante o período de escassez de chuvas na região, sofrendo uma abrupta queda a montante do Canal

do Trabalhador em Itaiçaba, onde a água volta a ser doce (Marins *et al.*, 2003). O pH das águas também expressou a influência marinha. No entanto, durante o período de chuvas ocorrem modificações significativas nestes parâmetros e o gradiente estuarino é recuperado (Marins *et al.*, 2003).

Marins *et al.*, (2003) evidenciou que no período de seca o gradiente fluvial não é suficiente para realizar uma diluição das águas marinhas, e por conseguinte promover uma estratificação salina e térmica. No entanto em canais secundários (Gamboas) foi constatado que existem diferenças nos perfis dos teores de oxigênio quando comparados aos do canal estuarino. A profundidade da gamboa do Canal do Amor (região do Cumbe), é maior que o canal principal do Rio Jaguaribe o que favorece a estratificação química, onde os valores para o oxigênio decaem de 4,77mg/L para 3,91mg/L a uma profundidade de 6m, o que pode favorecer os processos anaeróbicos.

### 3.8. Solos

Os solos representam uma fonte potencial de fósforo para o meio aquático, através da ação do intemperismo. Os principais grupos de solos encontrados na região do Baixo Jaguaribe estão listados na Tabela 03.

Tabela 03 – Identificação dos solos conduzidas com base em informações contidas em levantamentos a nível exploratório e de reconhecimento (adaptado de Moraes *et al.*, 2002).

Solos	Características
Areias Quartzosas	Compreende solos profundos ou muito profundos, excessivamente drenados, em grãos simples, com baixos teores de argila (<15%), sem reserva de minerais primários. Textura arenosa, cores claras, sem hidromorfismo, alta permeabilidade, elevada acidez, fertilidade de baixa a muito baixa.

Solos Salinos ou Halomórficos	São dotados de elevada salinidade, representa solos derivados de sedimentos recente (Holocênicos), de origem flúvio-marinha, geralmente gleyzados. São constituídos de sedimentos muito finos associados a materiais orgânicos provenientes da deposição de produtos do mangue e da intensa atividade biológica que prolifera no ecossistema estuarino.
Planossolos Solódicos	São solos rasos a moderadamente profundos, tem horizontes A, Bt, C. São moderadamente ácidos a neutros, tendo nos horizontes inferiores elevados teores de minerais primários que representam fontes de nutrientes para as plantas.
Solonetz Solodizados	São solos halomórficos, com espessura que variam de rasas a moderadamente profundas com sequência A, Bt, C de horizontes.
Solos Aluviais	Representam solos de desenvolvimento incipiente resultantes de deposições fluviais nas áreas correspondentes a planície fluvial do Rio Jaguaribe. Tem boa fertilidade.
Podzólicos Vermelho-Amarelos	São solos profundos que tem horizontes A, Bt, C. No horizonte B apresenta elevada concentração de argila. Não apresenta hidromorfismo, apresentam caráter distrófico, são fortemente ácidos e têm baixa fertilidade natural.
Podzólicos Acinzentados Distróficos	Características semelhantes aos Podzólicos Vermelho-Amarelados. São profundos mal drenados e baixa fertiidade.
Latossolo Vermelho-Amarelo e Vermelho escuro.	São solos profundos não hidromórficos, médio conteúdo de argilas, bem drenados, são muito lixiviados e bastante intemperizados em profundidade, com ausência ou ínfima reserva de minerais primários decomponíveis. O material de origem são os sedimentos de Formação Barreiras. São ácidos, porosos e com baixa fertilidade. Os teores de óxidos de ferro são elevados e muitas vezes ocorrem consideráveis quantidades de óxido de alumínio.

Solos Litoticos	São solos rasos, não hidromórficos, são pouco intemperizados e com muitos minerais primários. Apresentam pedregosidade e rochosidade na superfície.
Vertissolos	Maior frequência na planície fluvial do Rio Jaguaribe, associado a solos aluviais e aos planossolos solódicos.
Cambissolos	Derivado de rochas calcárias da Formação Jandaíra no platô da Chapada do Apodi. Apresentam alta concentração de minerais primários, caráter eutrófico e com textura argilosa, são solos minerais não hidromórficos.

A coleta de amostras de sedimento ocorreu na porção do compreendida entre as cidade de Itaiçaba e Fortim, na planície fluvial do Rio Jaguaribe, onde os principais predominam as areias quartzosas distróficas, Solonchack e latossolo vermelho – escuro. De acordo com RADAMBRASIL, (1981) estes solos apresentam baixos teores de fósforo sendo nas areias quartzosas distróficas igual a 0,01% , no solonchack igual a 0,05% e no latossolo vermelho-escuro igual a 0,02%. De acordo com Abreu *et al.*, (2003) a contribuição de fósforo a partir do intemperismo do solo, corresponde a cerca de 13% das emissões totais de fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 4.1. Metodologia de coleta e secagem dos sedimentos.

Para a realização dos objetivos traçados neste estudo foram realizadas duas grandes campanhas de coleta de sedimentos superficiais, a primeira em novembro de 2001 e a segunda em outubro de 2003. Em outubro de 2002 foi realizada coleta num canal secundário (Gamboa do Cumbe – Ponto GC. 1) e em julho de 2003 foram coletados dois testemunhos de sedimento na localidade de Jardim (Te. 1). Os pontos de coleta das campanha estão indicados na Tabela 04.

Tabela 04. – Localização dos pontos de coleta de sedimentos superficiais e de perfil de testemunho no estuário do Rio Jaguaribe.

1ª Campanha: novembro de 2001		4ª Campanha: outubro de 2003	
Pontos	Localidade	Pontos	Localidade
P1	Foz (margem esquerda)	P2B	Foz (margem direita)
P2A	Foz (margem direita)	P10	Desembocadura do Canal do Amor
P3	Ilha do Caldeleiro	P11	Ilha Grande
P4	Jardim Alto 1	P12	Jardim Alto 2
P5	Ilha do Mel	P13	Ilha dos Veados
P6	Aracati 1	P14	Aracati 2
P7A	Cabreiro	P15	Aracati Ponte
P8A	Itaiçaba – Jusante da barragem	P7B	Cabreiro
P9A	Itaiçaba – Montante da barragem	P8B	Itaiçaba – Jusante da barragem
		P9B	Itaiçaba – Montante da barragem

As amostras da campanha de novembro de 2001 foram coletadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Biogeoquímica – Labomar/UFC, representando nove

pontos ao longo do canal estuarino. Na segunda campanha foram coletadas amostras de sedimento em um canal secundário, objetivando verificar se a estratificação química nos canais secundários, evidenciada por Marins *et al.*, (2003), afeta a deposição do fósforo nos sedimentos. Em julho de 2003, foi realizada a terceira campanha com a coleta de dois perfis de testemunho na localidade de Jardim Alto (Te. 1) objetivando verificar se houve alterações nas condições de deposição do fósforo ao longo de tempos recentes. A campanha realizada em outubro de 2003, buscou reforçar e comparar as informações obtidas na primeira campanha através de coletas em dez pontos ao longo de todo canal estuarino do Rio Jaguaribe. Na Figura 4.1. estão listados os pontos de coleta das quatro campanhas realizadas.

Durante a coleta de sedimentos superficiais utilizou-se pá de plástico sendo as amostras acondicionadas em sacos plásticos, enquanto que para os testemunhos foi utilizado tubos de PVC. Em laboratório cada amostra de superfície, foi seca em estufa a temperatura controlada de 60°C e em seguida peneirada mecanicamente obtendo-se a fração de grãos de tamanho menor do que 63µm para minimizar o efeito da granulometria dos sedimentos nas diferentes regiões amostradas (Forstner, 1980). Esta foi a fração utilizada em todos os procedimentos analíticos. Os testemunhos foram seccionados de dez em dez centímetros e após a secagem as parcelas foram trituradas e peneiradas de acordo com o procedimento já citado para as amostras superficiais.



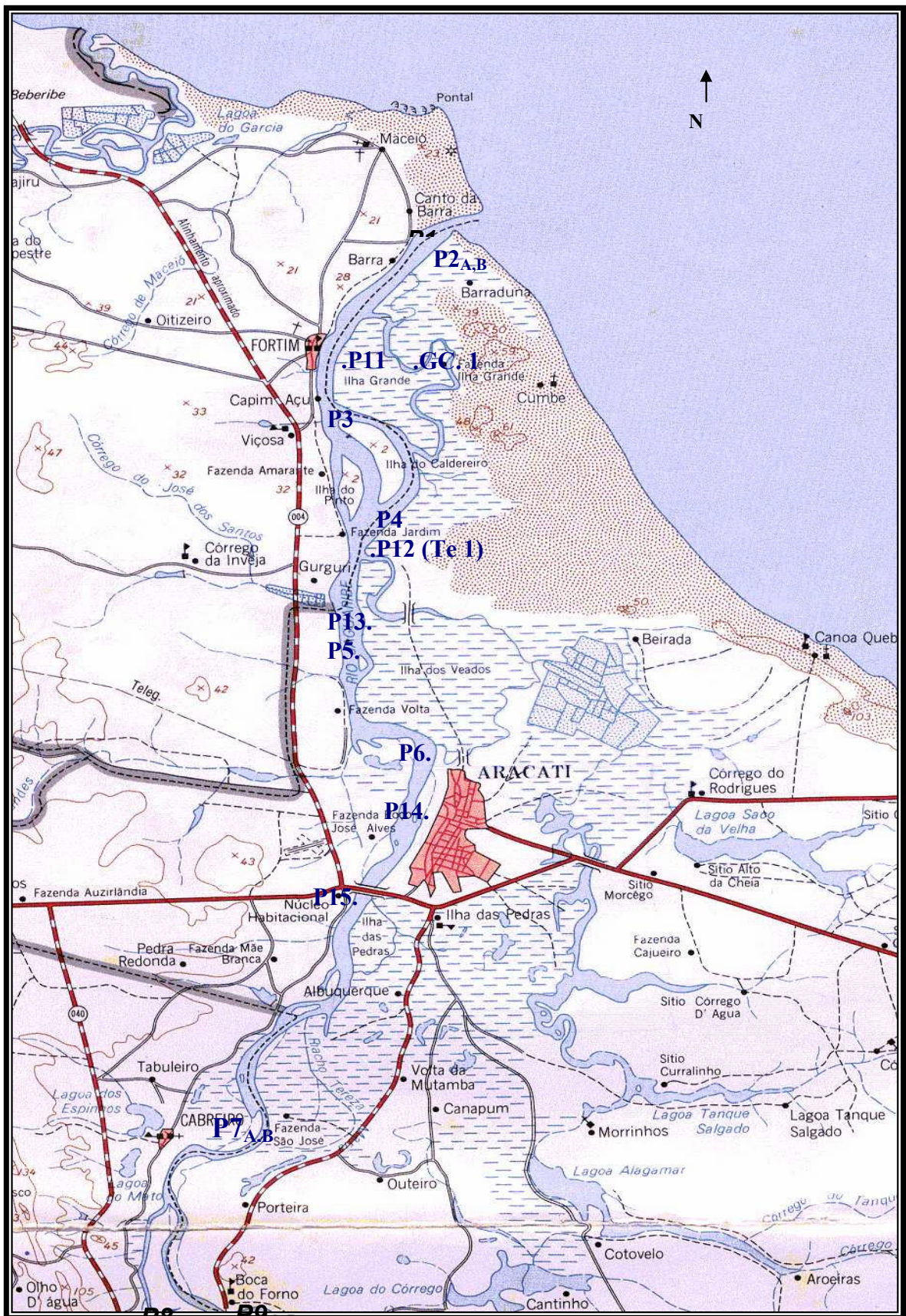


Figura 4.1. – Localização dos pontos de coleta de sedimentos no estuário do Rio Jaguaribe/CE (adaptado de SUDEC, 1977).

## **4.2. Metodologias de análise dos sedimentos.**

Para as amostra de sedimento de cada estação de coleta foram realizadas análises para obtenção do fósforo total (PT) e das frações de fósforo inorgânico(PIT), fósforo ligado a oxi-hidroxidos de ferro (P-Fe) e fósforo carbonático (P-Acet). De forma indireta foram obtidas a fração detritica (P-Detr.) e o fósforo orgânico total (POT). A especiação da fração orgânica foi realizada através do uso da Ressonância Magnética Nuclear do fósforo  $^{31}\text{P}$ . Adicionalmente foram determinados os teores dos carreadores geoquímicos: matéria orgânica total e facilmente oxidável, ferro total e carbonato.

### **4.2.1. Extração seqüencial seletiva de fósforo contido em sedimentos.**

O esquema de extração de Berner & Rao (1994) permite a separação de seis fases distintas de fósforo como pode ser observado na Figura 4.2. A análise em separado de três subamostras para cada etapa de extração, reduz a perda de material que pode ocorrer nas metodologias de extração onde todas as etapas ocorrem de maneira seqüencial (Psenner *et al.*, 1988; Aminot *et al.*, 1993; Ruttenberg,1992; Stone & English, 1993; Golteman, 1996; Fabre *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2001).

No procedimento de Berner & Rao (1994) uma amostra é dividida em três subamostras. A primeira subamostra é utilizada na determinação do fósforo total (PT) através da queima do sedimento, à 550°C por 12H. Após a queima o resíduo é levado a digestão em solução de HCl 1,0M sendo lixiviado sob agitação por um período de 16 horas. A elevada temperatura de combustão a que é submetida a amostra de sedimento promove a oxidação da matéria orgânica e dos carbonatos, liberando o fósforo associado a estes carreadores geoquímicos.

Na determinação do fósforo inorgânico total (PIT) a segunda subamostra não é levada a combustão sendo lixiviada com o mesmo extrator e no mesmo período de tempo que a primeira a temperatura ambiente e sob agitação constante (Berner & Rao, 1994).



A concentração de fósforo orgânico total é determinada através da diferença entre a PT e PIT. A determinação indireta do POT é possível em virtude da matéria orgânica não ser efetivamente atacada pelo extrator ácido durante a lixiviação sem queima do sedimento na determinação do PIT (Aspila *et al.*, 1976; Berner & Rao, 1994; Rao & Berner, 1997).

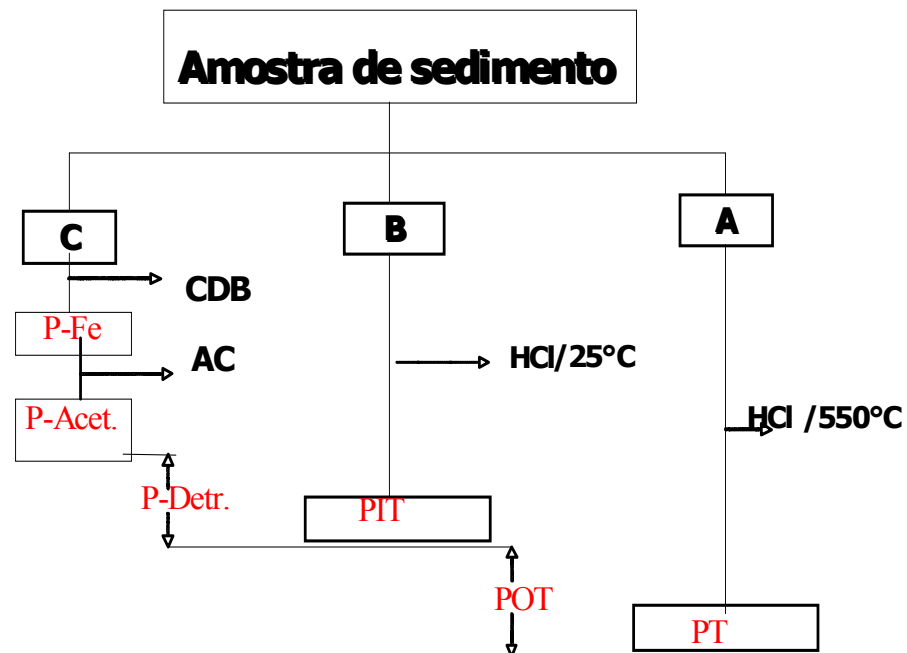


Figura 4.2. – Esquema de extração seqüencial seletiva de fósforo contido em sedimentos segundo Berner & Rao, (1994).

A partição do fósforo inorgânico total (PIT) fornece duas frações distintas de forma direta, o fósforo ligado fortemente aos oxi-hidroxidos de ferro (P-Fe) e a fração que compreende a fluorapatita carbonática de origem autogênica mais apatita biogênica e o fósforo associado ao  $\text{CaCO}_3$  (P-Acet). Uma terceira fração é obtida de forma indireta, por diferença entre o PIT e a soma do P-Fe com o P-Acet. compreendendo a apatita detritica de origem ígnea ou metamórfica (P-Detr). Estas frações são determinadas de maneira seqüencial (Figura 4.2.).

No processo de extração para obtenção do P-Fe utiliza-se 50ml de solução de citrato de sódio 0,3M, bicarbonato de sódio 1,0M e 1,125g de ditonito de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) para 0,5g de amostra. A mistura citrato-ditionito-bicarbonato (CDB) é seletiva a fase férrica do fósforo e a alguma fração de fósforo reativo. A extração é realizada a temperatura ambiente e sob agitação constante por um período de 8

horas. O pH próximo ao neutro (pH 7,6) é fundamental para a efetiva seletividade do extrator (Ruttenberg, 1992; Berner & Rao, 1994). Nestas condições as frações P-Acet. e P-Detr. não são solúveis. Os testes de eficiência realizados por Ruttemberg (1992) demonstram que a um pH neutro, as fases mais comuns de óxi-hidroxidos de ferro sedimentares, como o ferridreto, a lepidocrocita, a geotita e a hematita, são complemente dissolvidas após 8 horas de extração em CDB nas condições já descritas.

O P-Acet. compreende a fase do fósforo associado a carbonatos, sendo extraído a partir do resíduo da extração do P-Fe (Figura 4.2.). Utilizou-se como extrator 50ml de solução tampão de acetato de sódio/ácido acético a um pH igual a 4,0 sob agitação e a temperatura ambiente durante 6 horas (Ruttenberg. 1992; Ruttenberg & Berner, 1993; Berner & Rao, 1994; Rao & Berner, 1996; Eijsink *et al.*, 1997).

A terceira fase inorgânica é determinada de forma indireta, correspondendo ao P-Detr., que representa a apatita detrítica de origem ígnea ou metamórfica. O P-Detr. é calculado pela diferença entre o PIT e a soma das frações do P-Fe mais o P-Acet., o que é possível em virtude do fósforo detrítico ser dissolvido durante a extração com HCl 1,0N, sendo insolúvel nos extratores CDB e tampão acetato/ácido acético (Ruttenberg, 1992; Ruttenberg & Berner, 1993; Berner & Rao., 1994; Rao & Berner, 1996; Eijsink *et al.*, 1997).

#### **4.2.2. Detecção final de fósforo das diferentes frações geoquímicas através da colorimetria.**

Todo o fósforo extraído das diferentes frações geoquímicas encontra-se na forma de ortofosfato. Dessa forma, as concentrações de ortofosfato foram determinadas por espectrofotometria na região do visível, utilizando a metodologia do azul de molibdato de Koroleff (1976), exceção feita para a etapa de determinação do P-Fe, onde foi empregada metodologia de Watanabe e Olsen, (1962). Isto em virtude da solução de CDB, interferir fortemente com o molibdato de amônio utilizado na metodologia de Koroleff, (1976) torna-se necessário realizar um procedimento prévio de extração do ortofosfato, para sua posterior determinação.

Em ambos os procedimentos o complexo colorido formado é o complexo azul de fosfomolibdato heteropoliácido, a partir da utilização de duas soluções contendo reagentes colorimétricos: a primeira corresponde a uma mistura de 12,5g de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) e 0,5g de tartarato de antimônio e potássio (K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · nH<sub>2</sub>O) em 500ml de uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 3,2M e a segunda contem 10g de ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) dissolvido em uma solução de ácido sulfúrico 2,25M.

Os alíquotas dos extratos contendo o ortofosfato foram diluídos em balões de 100ml na proporção de 1:5, sendo em seguida adicionados 2ml de cada uma das soluções reagentes. Inicialmente adiciona-se a solução de ácido ascórbico e em seguida a mistura reagente. A absorvância do complexo azul de fósforo atinge o máximo em poucos minutos e é constante por várias horas. A leitura foi processada num intervalo entre 20 e 30 minutos, usando um colorímetro FEMTO modelo 432, a um comprimento de 880nm (Koroleff, 1976).

A equação 5. representa a reação de formação do ânion do ácido 12 - molibdenofosfórico, que forma um complexo de coloração azul com os íons antimônio sendo extensamente utilizado para a determinação do fósforo em extratos de sedimentos (Aspila *et al.*, 1976; Boström *et al.*, 1988; Aminot *et al.*, 1993; Ruttenberg, 1992, Ruttenberg & Berner, 1993; Stone & English, 1993; Berner & Rao, 1994; Eijsink *et al.*, 1997; Koch *et al.*, 2001).



#### 4.2.3. Extração do fósforo orgânico e determinação por RMN <sup>31</sup>P

O procedimento de extração adotado consistiu no pré-tratamento da amostra com solução de citrato-bicarbonato-ditionito (CDB) para extrair todo o ferro (III) e ferro (II) presentes que são interferentes do espectro de RMN <sup>31</sup>P (Vassalo *et al.*, apud Carman *et al.*, 2000). Em seguida foi realizada uma lavagem com solução 1,0 M de MgCl<sub>2</sub> (Ruttenberg, 1992). Por fim a extração das fases orgânicas foi processada utilizando-se como extrator uma solução de NaOH 0,1M. A massa de sedimento relativo ao volume de extrato utilizado foi a proposta por

Ingall *et al.* (1990) cerca de 15g de sedimento para 100ml de extrator. Na extração final para detecção o sedimento foi agitado por 24h, e em seguida centrifugado por 10min, com posterior liofilização do extrato.

Um espectrofotometro de ressonância magnética nuclear Bruker modelo Avance DRX 500 operando a 202 MHz na frequência de análise do  $^{31}\text{P}$ , foi utilizado a temperatura de 266K, com pulso de  $90^\circ$  e tempo de aquisição de 1s, sob exposição a 16384 scans durante 24 horas. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao ácido fósfórico 85%, numa faixa espectral de 200ppm e o solvente utilizado foi a água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

Os resultados da otimização dos procedimentos de extração de Berner & Rao, (1994) e Koch *et al.*, (2001) foram comparados utilizando o teste estatístico *t* de *Student* para amostras de composições diferentes (teste *t* emparelhado), o que possibilita determinar se há diferença estatística entre estes métodos analíticos (Vogel, 1992; Ivo & Fonteles 1997).

O coeficiente de correlação de Pearson *r* foi empregado para verificar se existe relação linear entre as concentrações das frações de fósforo e os carreadores geoquímicos bem como destas com os parâmetros hidroquímicos, a um nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ) (Vogel, 1992; Ivo & Fonteles 1997).

As concentrações médias de PT foram comparados através do emprego da análise de variância (ANOVA) de um único fator com  $\alpha = 0,05$ , no intuito de verificar se há diferença estatisticamente significativa entre as médias obtidas nos diferentes pontos de coleta. No caso de diferença estatística tornou-se necessário a aplicação do teste de *Tukey*, que permite a comparação das médias duas a duas especificando as “diferenças honestamente significativas” (HSD) (Ivo & Fonteles 1997).

#### **4.4. Parâmetros geoquímicos auxiliares.**

A determinação destes parâmetros teve por objetivo correlaciona-los com os resultados obtidos para as frações geoquímicas do fósforo.

#### 4.4.1. Matéria orgânica total

Os teores de matéria orgânica nos sedimentos coletados, foram obtidos através de queima do material em mufla, a 450°C durante um período de 18H. A perda de massa detectada através da técnica deve-se aos sólidos voláteis totais que são constituídos por toda a massa combustível a 450°C, e representam principalmente matéria orgânica total. Nas condições apresentadas a matéria orgânica é totalmente oxidada, sendo que a diferença entre a massa seca inicial e o resíduo da combustão fornece a perda de matéria orgânica volatilizada na forma de CO<sub>2</sub>. A partir deste dado podemos obter o percentual de matéria orgânica no sedimento (Kinnon apud Perdigão, 1996).

#### 4.4.2. Matéria orgânica facilmente oxidável

Os teores de matéria orgânica facilmente oxidável nos sedimentos foram obtida utilizando-se o método de Walkey-Black (Loring & Rantala,1992). O método utiliza uma reação fortemente exotérmica entre dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado e sulfato de prata (AgSO<sub>4</sub>). Uma amostra de aproximadamente 0,5g de sedimento é pesada e a ela são adicionados a 10ml de solução 1,0N de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e em seguida 20 ml da solução concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/AgSO<sub>4</sub>. Após 30minutos procede-se a uma diluição e adição de 10ml de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 0,2 g de fluoreto de sódio (NaF) e algumas gotas de indicador difenilamina, segue-se a titulação com sulfato de ferroso amoniacal [Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>]. A padronização do método é realizada com dextrose onde o valor teórico é de 39,99% de carbono por grama de dextrose.

Os teores são calculados utilizando-se a seguinte expressão:

$$\% C = \frac{(M_d \times V_d) \times (V_b - V_a) \times 392,14}{V_p \times m \times 1000}$$

Onde:

$M_d$  = Concentração molar da solução de  $K_2Cr_2O_7$ .

$V_d$  = Volume da solução de  $K_2Cr_2O_7$  empregado na padronização da solução de  $[Fe(NH_4)_2 SO_4]$  (ml);

$V_b$  = Volume médio do  $[Fe(NH_4)_2 SO_4]$  gasto na titulação do branco (ml);

$V_a$  = Volume da médio do  $[Fe(NH_4)_2 SO_4]$  gasto na titulação da amostra (ml);

$V_p$  = Volume do  $[Fe(NH_4)_2 SO_4]$  gasto na padronização (ml);

$M$  = Massa do sedimento (g).

#### 4.4.3. Ferro total nos sedimentos

As concentrações de ferro foram obtidas a partir da digestão das amostras com subsequente detecção por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (AAS). A solução ácida empregada para a digestão foi a água régia ( $HCl/HNO_3$ ; 3:1), numa proporção de 50% v/v. Num sistema simples formado por um erlenmeyer e um dedo frio dá-se a digestão do material sólido. Este sistema dedo frio/erlemeyer desenvolvido para determinações de mercúrio tem mostrado melhor eficiência do que sistemas abertos, na detecção das frações geoquímicas de metais de interesse aos estudos de contaminação ambiental (Marins *et al.*, 1998). A mistura sedimento/ácido é deixada reagir por 2h em banho-maria a temperatura controlada entre 70 - 80°C, o que permite a dissolução do ferro associado aos óxi-hidroxidos e minerais neoformados como a pirita ( $FeS$ ). A determinação foi certificada através de análises em paralelo de padrão de sedimento estuarino, NIST 1646a (National Institute of Standards & Technology).

#### 4.4.4. Carbonatos nos sedimentos

A determinação do carbonato de cálcio em sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe foi processada a partir do procedimento de Loring & Rantala (1992) onde uma amostra do material é tratada com uma solução 4,0 M de ácido clorídrico em um sistema semi-fechado. A partir da perda de massa, relativo ao  $CO_{2(g)}$  liberado

pela reação que se processa entre o ácido e o carbonato, calcula-se o teor de carbonatos na amostra, através da expressão que se segue:

$$\% \text{CaCO}_3 = \{ [(P/Q) \times 0,100] / \text{peso da amostra seca} \} \times 100$$

Onde:

P = perda de massa da amostra;

Q = perda de massa do padrão;

O padrão utilizado é o carbonato de cálcio anidro, que é previamente seco em estufa a 110° e resfriado em dessecador.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.**

### **5.1. Resultados da otimização dos procedimentos de extração do fósforo total de Berner & Rao, (1994) e Koch et al., (2001).**

Três amostras foram analisadas seguindo os procedimentos de extração para o fósforo total (PT) de acordo com as propostas de Berner & Rao, (1994), (procedimento A) e Koch *et al.*, (2001), (procedimento B). A comparação dos dois conjuntos de dados, através do teste *t* de Student com  $\alpha = 0,05$  e ( $n = 6$ ) para cada um dos métodos revelou a existência de diferença estatisticamente significativa entre eles. Desta maneira não é possível obter resultados satisfatórios abreviando-se o tempo de lixiviação dos sedimentos, através da metodologia de Koch *et al.*, (2001). E por essa razão, nesta pesquisa as análises de PT seguiram fielmente a seqüência proposta de Berner & Rao, (1994).

### **5.2. Validação da metodologia de determinação do ortofosfato.**

Para a validação dos resultados obtidos na determinação do fósforo na forma de ortofosfato em extratos de sedimentos, foi utilizada a determinação em paralelo de material certificado NIST (National Institute of Standards & Technology) referência 1646a de sedimento estuarino. O NIST certifica os valores para o fósforo total a partir de resultados obtidos em dois ou mais procedimentos analíticos independentes com um nível de confiança de 95%. A Tabela 05 apresenta os valores de recuperação média do fósforo total no padrão de sedimento estuarino que foi de  $248,23\mu\text{g.g}^{-1} \pm 20,5$  ( $n = 6$ ).



Tabela 05 – Resultados para determinação do fósforo total (PT), em amostras de padrão de sedimento estuarino NIST, referência 1646a.

<b>Material certificado</b>	<b>n</b>	<b>Valor certificado P (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor obtido P (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>
Sedimentos estuarinos	6	270 $\pm$ 0,001	248,23 $\pm$ 20,5

Como observado, a recuperação média das determinações de fósforo total nos sedimentos certificados é da ordem de 91,94% com uma variabilidade da ordem de 8,29%.

### **5.3. Carreadores geoquímicos do fósforo sedimentar.**

Os valores médios determinados para matéria orgânica total e facilmente oxidável, ferro e carbonatos na fração menor que 0,063 $\mu\text{m}$  nos sedimentos superficiais do canal estuarino do Rio Jaguaribe são apresentados na Tabela 06.

Os valores para matéria orgânica total na campanha de 2001 variaram de 0,61%  $\pm$  0,03 (P8a) a 9,46%  $\pm$  0,41(P1) enquanto que em outubro de 2003 os resultados variaram de 1,8%  $\pm$  0,01(P8b) a 8,2%  $\pm$  0,13 (P13) o que caracteriza os sedimentos superficiais do canal estuarino do Rio Jaguaribe, como sedimento mineral (Esteves, 1998). Estes apresentam baixo teor de matéria orgânica (< 10%), sendo compostos principalmente por sílica, argila e compostos de cálcio, ferro, manganês entre outros. Enquanto isso, os teores de matéria orgânica facilmente oxidável na primeira campanha variaram de 0,13%  $\pm$  0,03 (P8a) a 2,46%  $\pm$  0,02 (P1) enquanto que na segunda campanha apresentaram valores variando de 0,60%  $\pm$  0,04 (P8b) a 3,16%  $\pm$  0,14 (P7b).

Tabela 06 – Teores dos principais carreadores geoquímicos determinados para sedimentos coletados nas campanhas de novembro de 2001 e outubro de 2003, no canal estuarino do Rio Jaguaribe/CE.

Amostras (n=4)	M.O. Total (%)	M.O. oxidável (%)	Ferro Total (%)	Carbonatos(%)
P1	9,46 ± 0,41	2,46 ± 0,02	3,98 ± 0,13	
P2a	1,05 ± 0,03	0,74 ± 0,03	1,79 ± 0,01	
P2b	2,5 ± 0,06	0,65 ± 0,04	2,03 ± 0,10	23,70 ± 2,13
P3	3,22 ± 0,03	0,80 ± 0,02	2,59 ± 0,04	
P4	6,41 ± 0,22	1,08 ± 0,06	2,37 ± 0,03	
P5	2,56 ± 0,12	0,74 ± 0,14	2,75 ± 0,05	
P6	3,70 ± 0,10	0,70 ± 0,03	3,12 ± 0,07	
P7a	2,58 ± 0,03	0,86 ± 0,04	3,32 ± 0,09	
P7b	6,3 ± 0,09	3,16 ± 0,14	8,52 ± 0,71	20,90 ± 1,83
P8a	0,61 ± 0,03	0,13 ± 0,03	1,98 ± 0,02	
P8b	1,8 ± 0,01	0,60 ± 0,04	5,53 ± 0,07	12,80 ± 2,10
P9a	1,33 ± 0,38	0,30 ± 0,03	1,99 ± 0,02	
P9b	2,3 ± 0,09	0,78 ± 0,06	6,41 ± 0,02	15,56 ± 2,00
P10	3,3 ± 0,26	0,81 ± 0,05	3,80 ± 0,30	72,50 ± 8,38
P11	5,4 ± 0,16	1,20 ± 0,01	7,04 ± 0,45	82,43 ± 3,44
P12	6,8 ± 0,19	2,68 ± 0,20	8,63 ± 0,24	59,13 ± 4,39
P13	8,2 ± 0,13	1,39 ± 0,04	14,16 ± 0,54	72,46 ± 3,44
P14	3,7 ± 0,05	1,88 ± 0,13	15,03 ± 0,63	43,64 ± 2,29
P15	3,7 ± 0,38	0,96 ± 0,03	6,13 ± 0,28	42,41 ± 3,49

No ponto Te.1 onde foram coletados os perfis de testemunho, sendo que a distribuição vertical do teor de matéria orgânica variou de 6,14% ± 0,74 (profundidade de 70 a 80cm) a 8,05% ± 0,81 (profundidade de 0 a 10cm) para n = 4, enquanto que a matéria orgânica facilmente oxidável variou de 1,61% ± 0,08 a 2,45% ± 0,05, para n = 4, nas mesmas faixas de profundidade.

A determinação de ferro total foi validada a partir de análises em paralelo de padrão certificado NIST1646a, cuja recuperação média foi de  $93,40\% \pm 4,25$ .

Os valores de ferro determinados para a campanha de novembro de 2001 variaram de  $1,79\% \pm 0,03$  (2a) a  $3,98\% \pm 0,15$  (P1) enquanto que na campanha de outubro de 2003 variaram de  $2,03\% \pm 0,10$  (P2b) a  $8,63 \pm 0,24$  (P12). No perfil de sedimento (Të.1) o teor de ferro variou na faixa de  $5,57\% \pm 3,30$  (entre 70 e 80cm) a  $8,53\% \pm 1,32$  (entre 0 e 10cm) para  $n = 4$ . Os resultados encontrados são comparáveis aos de Müller *et al.*, (1992) que determinou o valor do teor médio de ferro em sedimentos da foz do Rio Jaguaribe igual a 5,0%, valor também semelhante aos resultados encontrados para outras regiões da costa cearense como por exemplo em sedimentos da foz dos rios Choró e Curú que apresentaram teores de ferro iguais a 6,20% e 5,83% respectivamente.

A análise dos teores de carbonato foram realizadas apenas nos sedimentos da campanha de outubro de 2003, cujos resultados são comparáveis aos encontrados por Koch *et al.*, (2001) na porção Nordeste do estuário da Baía da Florida (EUA) onde os teores variaram de 32,7% a 36,7%. No perfil vertical os resultados obtidos variaram de  $12,9\% \pm 1,40$  (60-70cm) a  $40,69\% \pm 9,66$  (10-20cm) para  $n = 4$ .

Os mesmos parâmetros geoquímicos foram determinados para a Gamboa do Cumbe (GC. 1) excetuando-se os carbonatos. O teor de matéria orgânica total e facilmente oxidável foram respectivamente de  $6,38\% \pm 0,20$  e  $1,63\% \pm 0,20$ , enquanto que o teor de ferro foi de  $3,27\% \pm 0,08$ , em todos os casos  $n = 4$ .

#### **5.4. Distribuição geoquímica do fósforo nos sedimentos superficiais.**

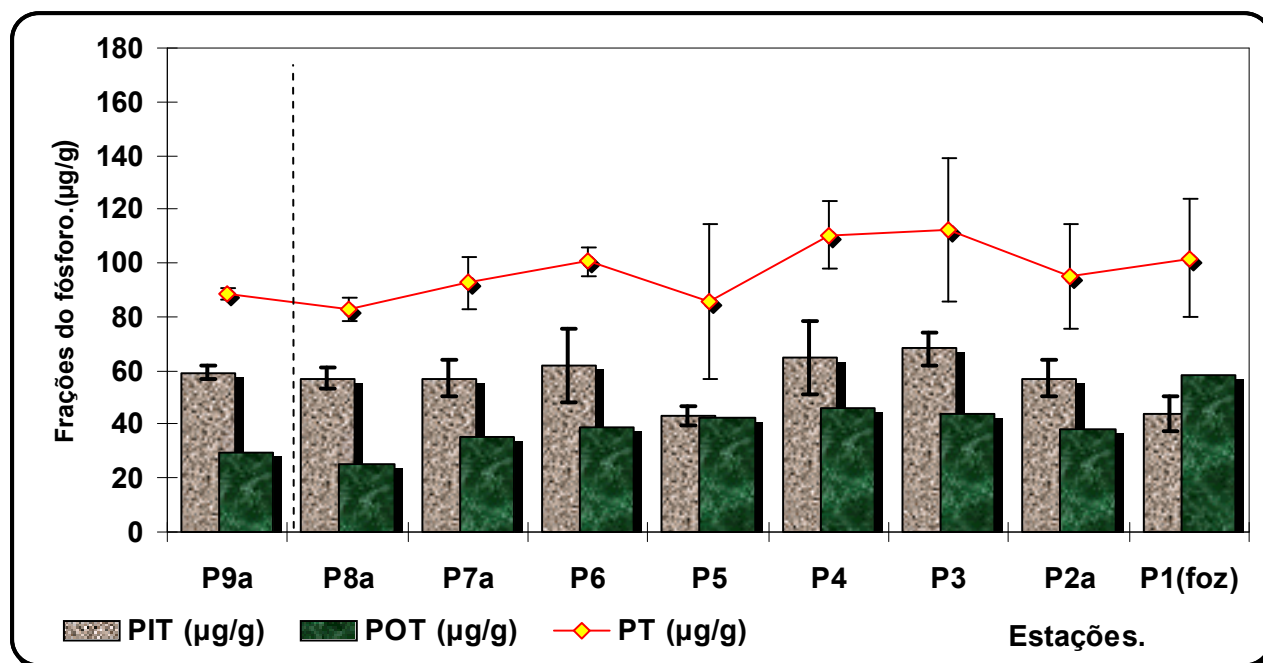
##### **5.4.1. Partição geoquímica do fósforo total, inorgânico e orgânico e suas correlações com carreadores geoquímicos.**

Vários autores tem se dedicado ao estudo do fósforo e suas frações geoquímicas em ambientes costeiros temperados e tropicais (Silva, 1990; Ruttenberg,1992; Jensen & Thamdrup, 1993; Ruttenberg & Berner,1993; Berner &

Rao, 1994; Koch *et al.*, 2001) entretanto não há dados sobre a costa Nordeste Equatorial do Brasil além dos apresentados neste trabalho.

Os resultados da partição e da distribuição do fósforo nas frações total (PT), inorgânico total (PIT) e orgânico total (POT) a partir dos sedimentos superficiais coletados nas duas grandes campanhas (novembro de 2001 e outubro de 2003), são apresentados nas figuras 5.1. e 5.2.

A concentração de fósforo total na primeira campanha, variou na faixa de  $82,70\mu\text{g.g}^{-1} \pm 4,52$  (P8a) a  $112,55\mu\text{g.g}^{-1} \pm 26,65$  (P3) ( $n = 8$ , exceto P8a e P9a,  $n = 2$ ), enquanto que as concentrações de fósforo inorgânico total, ficaram entre  $57,15\mu\text{g.g}^{-1} \pm 6,67$  (P1) a  $68,12\mu\text{g.g}^{-1} \pm 5,89$  (P3) ( $n = 6$  exceto P8a e P9a,  $n = 2$ ). De uma maneira geral as concentrações da fração orgânica do fósforo apresentaram valores inferiores as de fósforo inorgânico, exceto no P1(foz). Os valores de para fósforo orgânico total variaram de  $25,49\mu\text{g.g}^{-1}$  a  $58,07\mu\text{g.g}^{-1}$ .



\* A linha pontilhada representa a barragem de Itaiçaba.

Figura 5.1. – Distribuição e partição geoquímica do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (novembro de 2001).

Na maior parte das amostras analisadas houve o predomínio das frações inorgânicas, atingindo valores superiores a 69% do fósforo total nos sedimentos do

canal estuarino. A única exceção é o ponto (P1-foz) onde há a predominância da fração orgânica a qual atinge cerca de 57% do fósforo total.

Os carreadores geoquímicos (M.O. total, M.O. facilmente oxidável e ferro) foram correlacionados as frações geoquímicas de fósforo e apresentaram resultados estatisticamente não significativos de coeficiente de correlação (Tabela 07) exceto para as correlações obtidas entre o PT e a matéria orgânica total e POT e a matéria orgânica total e facilmente oxidável. As correlações também não foram significativas entre as diferentes frações geoquímicas de fósforo (PT, PIT e POT) e os parâmetros hidroquímicos determinados durante a coleta (salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e pH).

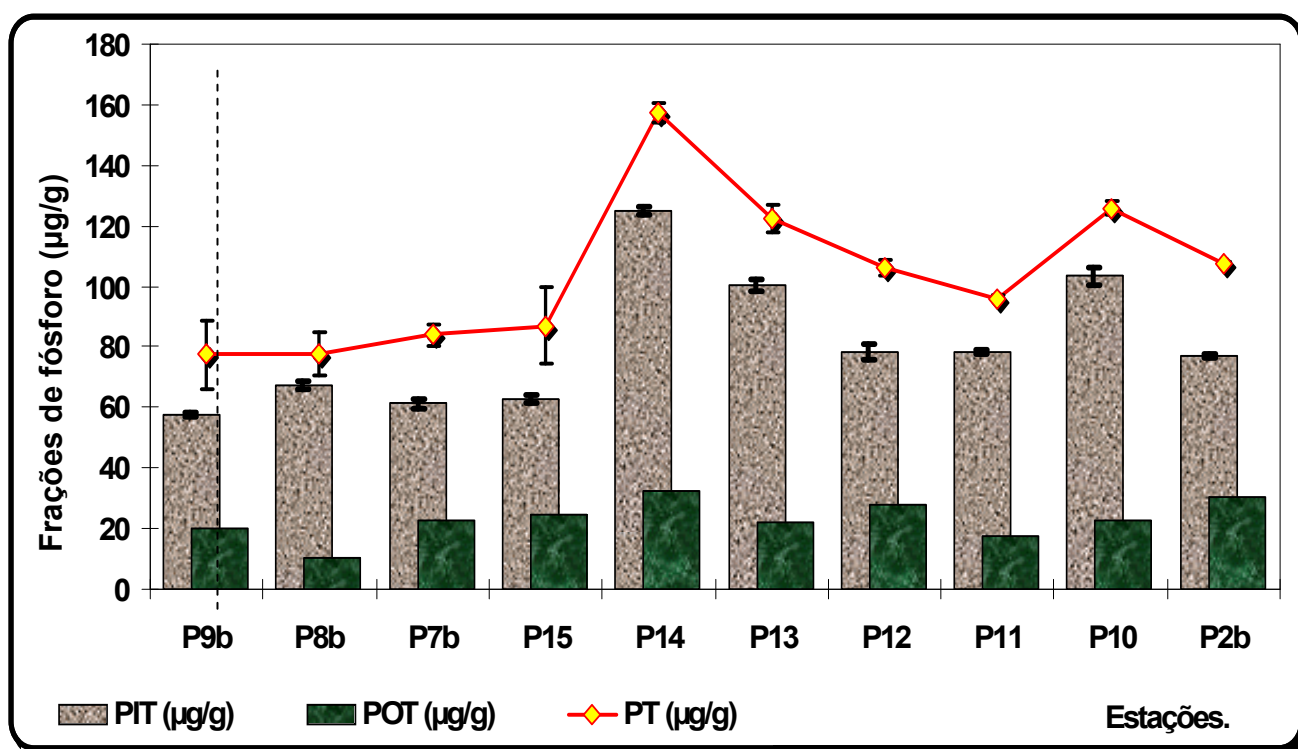
Tabela 07 – Coeficientes de correlação entre as frações de fósforo total, inorgânico total e orgânico total e os parâmetros geoquímicos e hidroquímicos determinados na campanha de novembro de 2001, para 9 graus de liberdade e  $\alpha = 0,05$

<b>Carreadores Geoquímicos</b>	<b>Fração (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>PT (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>PIT (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>POT (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
M.O. Total (%)	<b>63</b>	<b>0,601</b>	<b>-0,263</b>	<b>0,893</b>
M.O. Oxidável (%)	<b>63</b>	<b>0,466</b>	<b>-0,456</b>	<b>0,918</b>
Ferro (%)	<b>63</b>	<b>0,022</b>	<b>0,161</b>	<b>-0,120</b>
Salin. (‰)	<b>63</b>	<b>0,423</b>	<b>-0,094</b>	<b>0,548</b>
Temperatura (°C)	<b>63</b>	<b>0,349</b>	<b>0,034</b>	<b>0,353</b>
Oxig. Dissol. (mg/L)	<b>63</b>	<b>-0,419</b>	<b>-0,008</b>	<b>-0,451</b>
pH	<b>63</b>	<b>-0,328</b>	<b>-0,018</b>	<b>-0,376</b>

Para os sedimentos da segunda campanha ao longo do canal estuarino a concentração de fósforo total (PT) variou de  $77,55\mu\text{g.g}^{-1} \pm 11,43$  (P9b) a  $157,07\mu\text{g.g}^{-1} \pm 3,19$  (P14) enquanto que para o fósforo inorgânico total (PIT)

as concentrações variaram de  $57,63\mu\text{g.g}^{-1} \pm 0,69$  (P9b) a  $124,76\mu\text{g.g}^{-1} \pm 1,21$  (P14) em todos os casos ( $n = 4$ ). Os resultados o POT, foram em todos os pontos de coleta inferiores a fração inorgânica, variando de  $10,42\mu\text{g.g}^{-1}$  a  $32,31\mu\text{g.g}^{-1}$ . A distribuição e a partição das frações de fósforo nos sedimentos da campanha de outubro de 2003, são apresentados na Figura 5.2. e estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados na primeira campanha.

De forma semelhante a primeira campanha houve um predomínio das formas inorgânicas de fósforo sobre as orgânicas. No entanto, na segunda campanha o PIT atingiu cerca de 78% do fósforo total nos sedimentos do canal estuarino.



\* A linha pontilhada representa a barragem de Itaiçaba.

Figura 5.2. – Distribuição e partição geoquímica do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (outubro de 2003).

As correlações estatísticas entre as diferentes frações de fósforo e os carreadores geoquímicos, bem como entre o fósforo e as variáveis hidroquímicas estão apresentadas na Tabela 08.

As correlações entre as frações geoquímicas de fósforo e a matéria orgânica total e facilmente oxidável não foram significativas para  $\alpha = 0,05$ . O fósforo total e o inorgânico total não apresentaram correlação significativa com os carreadores geoquímicos. Em relação aos parâmetros hidroquímicos as correlações foram significativas entre o fósforo total e a salinidade, o oxigênio dissolvido e o pH enquanto que o fósforo inorgânico total apresentou correlação estatística significativa com o oxigênio dissolvido.

Tabela 08 - Coeficientes de correlação entre as frações de fósforo total, inorgânico total e orgânico total e os parâmetros geoquímicos e hidroquímicos determinados na campanha de outubro de 2003, para 10 graus de liberdade e  $\alpha = 0,05$ .

<b>Carreadores Geoquímicos</b>	<b>Fração (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>PT (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>PIT (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>POT (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
M.O. Total (%)	<b>63</b>	<b>0,198</b>	<b>0,180</b>	<b>0,174</b>
M.O. Oxidável (%)	<b>63</b>	<b>0,116</b>	<b>0,035</b>	<b>0,341</b>
Ferro (%)	<b>63</b>	<b>0,544</b>	<b>0,557</b>	<b>0,259</b>
Carbonatos (%)	<b>63</b>	<b>0,481</b>	<b>0,528</b>	<b>0,110</b>
Salin. (‰)	<b>63</b>	<b>0,575</b>	<b>0,547</b>	<b>0,420</b>
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	<b>63</b>	<b>0,240</b>	<b>0,322</b>	<b>0,696</b>
Oxig. Dissol. (mg/L)	<b>63</b>	<b>0,912</b>	<b>0,740</b>	<b>0,347</b>
pH	<b>63</b>	<b>0,667</b>	<b>-0,401</b>	<b>-0,401</b>

A comparação entre os pontos em comum nas duas campanhas (P2a,b e P7a,b) através da análise de variância mostrou que não ocorreu alterações significativas no estoque de PT depositado no sedimento no intervalo de tempo entre as coletas. Este resultado demonstra que de fato não houve durante este período aporte diferenciado de fósforo para os sedimentos estuarinos e/ou processos

diferenciados de imobilização/remobilização dos estoques sedimentares de fósforo total. Por outro lado, os dois conjuntos de médias obtidos para o fósforo total nas campanhas de 2001 e 2003 foram agrupados e analisados através da ANOVA de fator único para  $\alpha = 0,05$ , para verificar a homogeneidade do comportamento geoquímico do PT ao longo de todo o estuário. As médias dos pontos P8a e P9a foram suprimidas do teste em virtude de representarem média de apenas duplicatas ( $n = 2$ ) enquanto os demais pontos foram analisados em  $n = 4$  e  $n = 8$ , na primeira e segunda campanhas respectivamente.

Como resultado do teste foi identificada a existência de diferenciação estatística entre as médias e a partir desta constatação foi aplicado o teste de Tukey para especificar quais médias são estatisticamente diferenciadas das demais. A análise dos dados revelou que os pontos P10, P13 e P14 são os mais distintos dos demais e estão localizados na confluência do Canal do Amor, na Ilha dos Veados e Aracati, respectivamente. Estes pontos correspondem aos maiores valores de fósforo total encontrados no estuário, como pode ser observado na Tabela 09.

E apesar de outros pontos como o P3 e P4 também apresentarem elevados teores, estes não ficaram no mesmo grupo dos anteriores provavelmente em virtude de sua elevada variabilidade (Figura 5.1).

Isto pode significar que provavelmente há uma maior retenção e/ou aporte de fósforo total para esta região do canal estuarino. O que pode estar relacionado a retenção hídrica que tem sido objeto de estudos (Marins & Dias, 2003) e se comprovada poderá explicar estes resultados. Em caso contrário uma maior investigação das fontes de fósforo para esta porção do estuário poderá fornecer maiores detalhes sobre estes pontos diferenciados, como por exemplo a emissão de efluentes urbanos e da carcinicultura que representam ações antrópicas comuns na região (Figura 5.3.) (Abreu *et al.*, 2003). Entretanto, estas hipóteses necessitam de amostragens específicas, e não foram contempladas neste projeto.



Tabela 09 – Resultado da aplicação do teste de Tukey para os 17 pontos de coleta, nas duas campanhas realizadas no canal estuarino do Rio Jaguaribe/CE. Os valores correspondem as diferenças honestamente significativas entre duas médias que são comparados ao HSD calculado.

HSD =36,25		P9B	P8B	P7B	P5	P15	P7a	P2a	P11	P6	P1(foz)	P12	P2B	P4	P3	P13	P10	P14	
	P ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	77,5	77,65	83,94	85,64	87,05	92,65	95,13	96,02	100,51	101,87	106,07	107,31	110,52	112,18	122,46	125,76	157,07	
<b>P9b</b>	77,5	0																	
<b>P8b</b>	77,65	0,15	0																
<b>P7b</b>	83,94	6,44	6,29	0															
<b>P5</b>	85,64	8,14	7,99	1,7	0														
<b>P15</b>	87,05	9,55	9,4	3,11	1,41	0													
<b>P7a</b>	92,65	15,15	15	8,71	7,01	5,6	0												
<b>P2a</b>	95,13	17,63	17,48	11,19	9,49	8,08	2,48	0											
<b>P11</b>	96,02	18,52	18,37	12,08	10,38	8,97	3,37	0,89	0										
<b>P6</b>	100,51	23,01	22,86	16,57	14,87	13,46	7,86	5,38	4,49	0									
<b>P1</b>	101,87	24,37	24,22	17,93	16,23	14,82	9,22	6,74	5,85	1,36	0								
<b>P12</b>	106,07	28,57	28,42	22,13	20,43	19,02	13,42	10,94	10,05	5,56	4,20	0							
<b>P2b</b>	107,31	29,81	29,66	23,37	21,67	20,26	14,66	12,18	11,29	6,8	5,44	1,24	0						
<b>P4</b>	110,52	33,02	32,87	26,58	24,88	23,47	17,87	15,39	14,5	10,01	8,65	4,45	3,00	0					
<b>P3</b>	112,18	34,68	34,53	28,24	26,54	25,13	19,53	17,05	16,16	11,67	10,31	6,11	5,00	1,66	0				
<b>P13</b>	122,46	44,96	44,81	38,52	36,82	35,41	29,81	27,33	26,44	21,95	20,59	16,39	15,00	11,94	10,28	0			
<b>P10</b>	125,76	48,26	48,11	41,82	40,12	38,71	33,11	30,63	29,74	25,25	23,89	19,69	18,00	15,24	13,58	3,3	0		
<b>P14</b>	157,07	79,57	79,42	73,13	71,43	70,02	64,42	61,94	61,05	56,56	55,2	51,00	50,00	46,55	44,89	34,61	31,31	0	



Figura 5.3. – (←) Centro urbano de Aracati; (←) Viveiros para cultivo de camarão nas imediações de Aracati. (Imagem aérea LANDSAT 7 EPM+, escala 1:50.000).

Comparando-se os resultados da partição geoquímica do fósforo entre as frações inorgânica e orgânica para as duas campanhas realizadas observou-se um incremento na fração inorgânica do fósforo nos sedimentos da segunda campanha em relação a primeira, comportamento inverso é observado para o fósforo orgânico no mesmo período. Isto pode provavelmente denotar que as condições ambientais durante o período de realização das diferentes campanhas favoreceram a maior deposição de formas inorgânicas de fósforo e/ou a formação deste as expensas de fósforo orgânico como resultado da remineralização da matéria orgânica durante o período.

#### **5.4.2. Comparação dos resultados encontrados com dados da literatura para indicar a qualidade ambiental do estuário.**

A tabela 10, apresenta resultados publicados sobre a partição do fósforo em diversas áreas do globo. Ressaltadas as diferenças entre as frações granulométricas avaliadas nos diferentes estudos observados, os resultados obtidos para o PT nos sedimentos superficiais nas duas campanhas são comparáveis aos relatados por Jensen *et al.*, (1998) que ao estudar a disponibilidade de fósforo em sedimentos ricos em carbonato na Baía das Baleias nas Bermudas, encontrou valores que variaram entre  $82 - 168 \mu\text{g.g}^{-1}$ . De forma semelhante Koch *et al.*, (2001), determinou uma faixa de concentração para o PT entre  $100 - 200 \mu\text{g.g}^{-1}$ , com um pico específico de  $369 \mu\text{g.g}^{-1}$ , em sedimentos carbonáticos do nordeste da baía da Florida.

A concentração encontrada para o PT neste estudo, chega a ser até uma ordem de grandeza inferior as determinadas para áreas com sedimentos marinhos de natureza clástica, como no Delta do Mississipi e no Canal de Long Island nos Estados Unidos (Ruttenberg & Berner, 1993) e os estuários de Loire e Gironde, na França (Andrieux & Aminot, 2001). O mesmo pode ser observado quando comparamos estes resultados com aqueles de áreas onde predominam sedimentos marinhos orgânicos como o estuário do rio Shark, na Florida (Koch apud Koch *et al.*, 2001) o oeste do mar Mediterrâneo (Eijsink *et al.*, 1997) e o Mar Báltico (Carman *et al.*, 2000).

Os resultados de PT determinados para o estuário do Rio Jaguaribe chegam a ser duas vezes menores em relação aos reportados por Silva, (1990) para o setor franja de lama do manguezal de Itacuruçá na Baía de Sepetiba/RJ e até 5 vezes inferiores aos determinados por Fabre *et al.*, (1999) para sedimentos superficiais do estuário do Rio Sinnamary na Guiana Francesa.

Em relação ao fósforo inorgânico total, os resultados obtidos estão de acordo com a maior parte das pesquisas apresentadas na tabela 10, que demonstram haver geralmente a predominância das formas inorgânicas de fósforo sobre as formas orgânicas nos diversos ambientes naturais estudados (Jensen *et al.*, 1998; Koch *et al.*, 2001).

Tabela 10 – Comparação entre frações de PT, PIT e POT determinadas nos sedimentos do Rio Jaguaribe/CE e as relatadas na literatura mundial.

Área de estudo	PT ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	PIT ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	POT ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Fonte
Estuário do Rio Jaguaribe	70,5 – 111,6	43,0 – 68,1	27,5 – 51,7	Este estudo <sup>1</sup>
	77,6 – 157,1	57,2 – 124,8	10,4 – 30,4	Este estudo <sup>2</sup>
Estuário de Loire	520 – 1376	290 – 691	229 – 734	Andrieux & Aminot, (2001)
Estuário de Gironde	130 – 787	83 – 489	49 – 322	Andrieux & Aminot, (2001)
Baía do Sena	489 – 576	173 – 483	25 – 136	Andrieux & Aminot, (2001)
NE da Baía da Florida	106 – 200 (369)	40 – 125 (302)	28 - 70	Koch et al., (2001)
Mar Báltico	1163	728,5	434	Carman <i>et al.</i> , (2000)
Estuário do Rio Sinnamary	602 – 686	328 – 362	254 - 324	Fabre <i>et al.</i> , (1999)
Baía das Baleias, Bermudas	82 – 168	80 – 163	2,2 – 4,6	Jensen et al., (1998)
Leste do Mar Mediterrâneo	868 – 2619	480 – 1968	434 – 945	Eijsink <i>et al.</i> , (1997)
Estuário do Rio Shark, Florida	1340	935,7	504	Koch, (1997)
Baía de Aarhus, Dinamarca	1874	1686	155	Jensen et al., (1995)
Estuário do Rio Amazonas	502,2	375,1	127,1	Berner & Rao., (1994)
Delta do Mississipi	605	435,6	169,4	Ruttenberg & Berner, (1993)
Canal de Long Island	436	340	96	Ruttenberg & Berner, (1993)
Golfo de St. Lawrence	1625	1523	105	Sundby <i>et al.</i> , apud Koch et al., (2001)
Itacuruça, Baía de Sepetiba/RJ	210 – 300	120 – 200	10 – 60	Silva, (1990)

(1) Campanha realizada em novembro de 2001, (2) Campanha realizada em outubro de 2003, Tamanhos dos grãos analisados: ( ) <63 $\mu\text{m}$ . ( ) <125 $\mu\text{m}$ . ( ) <500 $\mu\text{m}$ . ( ) <1000 $\mu\text{m}$ .

A porcentagem de PIT, nos sedimentos do Rio Jaguaribe (43% – 87%) é comparável a encontrada por Koch *et al.*, (2001) no nordeste da baía da Florida (63% - 81%), sendo inferior a relatada por Jensen *et al.*, (1998) na Baía das Baleias nas Bermudas (97%).

Os valores para a fração orgânica do fósforo apenas superam aqueles encontrado por Jensen *et al.*, (1998) sendo comparáveis a faixa encontrada por Koch *et al.*, (2001). No entanto estes são até uma ordem de grandeza inferiores aos demais estudos apresentados. Os valores de concentração de POT reportados para a primeira campanha (novembro de 2001), são similares aos encontrados por Koch *et al.*, (2001) sofrendo uma redução na segunda campanha (outubro de 2003) e aproximam-se do limite superior dos resultados de Jensen *et al.*, (1998). Todavia as concentrações de POT nos sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe são significativamente inferiores aos valores reportados para as demais áreas apresentadas na tabela 10, chegando a atingir apenas o limite inferior de concentração reportado por Andrieux & Aminot, (2001) para a baía do Sena e estuário de Gironde, na França.

Os resultados encontrados para o Rio Jaguaribe chegam a ser até 90 vezes inferiores aos determinados por Eijsink *et al.*, (1997), para o leste do Mar Mediterrâneo, uma área rica em depósitos de sedimentos do tipo *sapropel*, o que justifica a elevada diferença encontrada (Kidd *et al.*, apud Eijsink *et al.*, 1997).

#### **5.4.3. Distribuição geoquímica temporal das frações de PIT e POT em testemunho sedimentar.**

As concentrações de fósforo total no perfil vertical coletado na localidade de Jardim Alto (Te.1), apresentam uma tendência de diminuição em seus valores com a profundidade, muito embora não seja um padrão constante ao longo do perfil, como pode ser observado na figura 5.4. A faixa de resultados obtidos variou de  $204,63\mu\text{g.g}^{-1} \pm 6,67$  (0 e 10cm) a  $177,68\mu\text{g.g}^{-1} \pm 19,43$  (70 e 80cm) para  $n = 4$ .

Silva, (1990) estudando sistema manguezal de Itacuruçá, na Baía de Sepetiba/RJ, determinou de forma semelhante um decréscimo nos valores para o fósforo total com o aumento da profundidade nos sedimentos da porção denominada franja de lama, onde as concentrações de PT variaram de  $300\mu\text{g.g}^{-1}$  a  $180\mu\text{g.g}^{-1}$ ,

entre 0 e 25 centímetros de profundidade. Koch *et al.*, (2001) encontrou comportamento semelhante para o PT, a partir da análise de quatro testemunhos coletados no nordeste da baía da Florida, (EUA). Da mesma forma Ruttenberg & Berner, (1993) obtiveram valores que variaram de  $436\mu\text{g.g}^{-1}$  a  $417\mu\text{g.g}^{-1}$  para um testemunho bem mais profundo (3m) no Canal de Long Island. No entanto, um perfil conservativo para o PT ( $605\mu\text{g.g}^{-1}$  -  $598\mu\text{g.g}^{-1}$ ) foi determinado no Delta do Mississippi uma região que há séculos é afetada pelo desmatamento e interferência da agricultura em sua bacia de drenagem que têm significativamente aumentado as taxas de sedimentação e aporte de nutrientes.

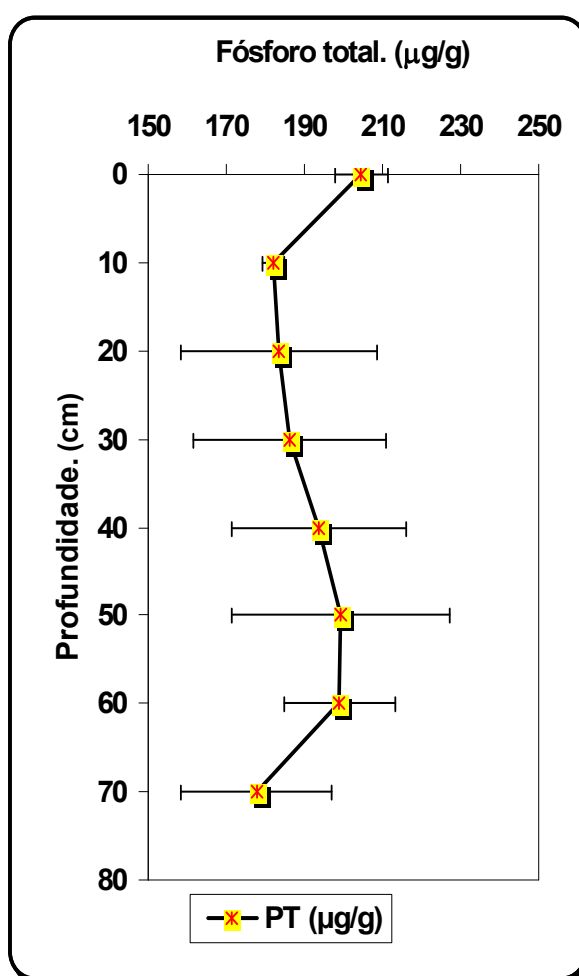


Figura 5.4. – Distribuição vertical média das concentrações de fósforo total (PT) a partir de dois testemunhos coletados no ponto (Te.1) no estuário do Rio Jaguaribe/CE.

O fósforo total no perfil (Te. 1) apresentou correlação significativa com a matéria orgânica total ( $r = 0,7089$ ;  $n = 8$ ) e o ferro ( $r = 0,7920$ ;  $n = 8$ ). Estes

resultados corroboram com os dados obtidos por Abreu, (2004) que demonstrou que o comportamento do fósforo no estuário do Rio Jaguaribe está relacionado ao aporte de matéria orgânica e é similar ao comportamento do ferro, ambos dependentes do estado óxido do meio sedimentar.

A distribuição vertical do fósforo inorgânico apresentou uma relativa variabilidade em seus valores com a profundidade, seguindo a tendência apresentada para o fósforo total. A concentração da fração inorgânica variou de  $111,35\mu\text{g.g}^{-1} \pm 0,70$  entre 0 e 10cm de profundidade até  $106,51 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 2,35$  entre 70 e 80cm de profundidade ( $n = 4$ ) como pode ser observado na figura 5.5.

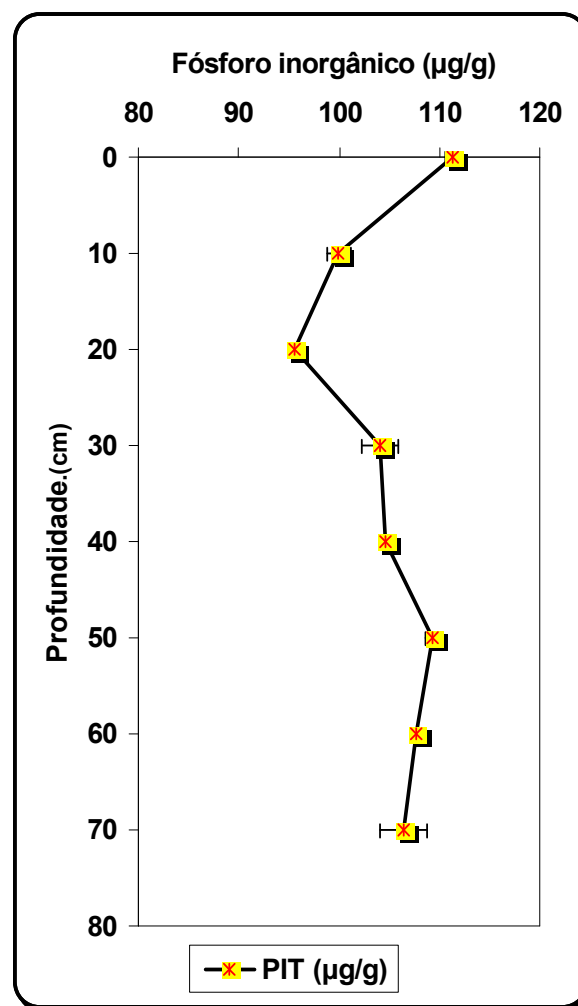


Figura 5.5. – Distribuição vertical média das concentrações de fósforo inorgânico total (PIT), a partir de dois testemunhos coletados no ponto (Te.1) no estuário do Rio Jaguaribe/CE.

As correlações com matéria orgânica total ( $r = 0,2391$ ;  $n = 8$ ), matéria orgânica facilmente oxidável ( $r = 0,2043$ ;  $n = 8$ ), ferro ( $r = 0,4926$ ;  $n = 8$ ) e carbonatos ( $r = - 0,1410$ ;  $n = 8$ ) não são estatisticamente significativas, demonstrando que o aporte do PIT não é influenciado pelo aporte de matéria orgânica nem controlado pela geoquímica estuarina, que controla os teores de ferro e carbonato em sedimento da região.

O perfil para o fósforo orgânico total é apresentado na figura 5.6. e demonstra haver, uma ligeira tendência de aumento desta fração associada aos sedimentos das camadas mais superficiais. Entretanto esta tendência não é acentuada e é típica de ambientes estuarinos não eutrofizados (Esteves, 1998). As concentrações para o POT variaram de  $71,17\mu\text{g.g}^{-1}$  (70 – 80cm) a  $93,20\mu\text{g.g}^{-1}$  (0 – 10cm).

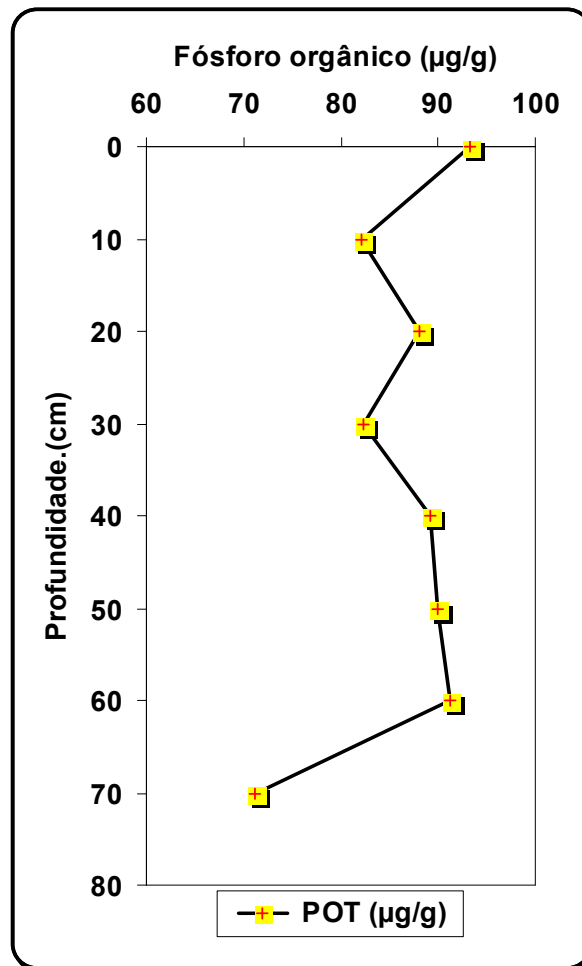


Figura 5.6. – Distribuição vertical média das concentrações de fósforo orgânico total (POT), a partir de dois testemunhos coletados no ponto, no estuário do Rio Jaguaribe/CE.



Para a baía de Sepetiba/RJ, num intervalo entre de 0 – 25cm Silva, (1990) determinou valores (na fração do grão <1mm) que variaram de  $30\mu\text{g.g}^{-1}$  a  $60\mu\text{g.g}^{-1}$ , no ecossistema manguezal e de  $10\mu\text{g.g}^{-1}$  a  $30\mu\text{g.g}^{-1}$ , na franja de areia, onde os valores em ambos os casos, correspondem respectivamente a base e ao topo do testemunho. Entretanto, estes resultados foram obtidos para a fração granulométrica menor que  $1000\mu\text{m}$ , o que não permite uma comparação direta com este estudo. Por outro lado, Eijsink *et al.*, (1997), determinou uma variação positiva na concentração da fração orgânica do fósforo com o aumento da profundidade, o que neste caso está relacionado a presença de uma camada de sapropel entre 20 e 25cm.

A correlação do POT no perfil com os carreadores geoquímicos avaliados neste estudo (matéria orgânica total e lábil, ferro e carbonato) demonstraram haver uma forte relação entre o POT e a matéria orgânica total ( $r = 0,7866$ ;  $n = 8$ ). De forma semelhante a correlação entre POT e o ferro também apresentou valor significativo ( $r = 0,7169$ ;  $n = 8$ ) o mesmo não acontecendo em relação aos carbonatos.

#### **5.4.4. Partição do fósforo inorgânico total, distribuição e comportamento geoquímico das frações P-Fe, P-Acet. e P-Detr.**

Complementando os estudos sobre a partição geoquímica do fósforo, foram determinadas as concentrações das três frações inorgânicas (P-Fe; P-Acet. e P-Detr.). Para os sedimentos coletados em sete pontos do canal estuarino na campanha de novembro de 2001, os resultados são apresentados na figura 5.7.

As concentrações das frações inorgânicas variaram de  $11,39\mu\text{g.g}^{-1} \pm 5,38$  a  $34,73\mu\text{g.g}^{-1} \pm 2,06$  para o fósforo ligado a oxi-hidróxidos de ferro (P-Fe), de  $8,47\mu\text{g.g}^{-1} \pm 0,73$  a  $36,47\mu\text{g.g}^{-1} \pm 1,17$  para fósforo associado a carbonatos (P-Acet.) enquanto que a apatita detritica de origem ígnea ou metamórfica (P-Detr.) apresentou nos pontos P2a e P5 valores não detectáveis chegando a um máximo de  $24,26\mu\text{g.g}^{-1}$  no ponto P7a.

O fósforo associado a ferro atingiu em média cerca de 30% do fósforo total e 50% do fósforo inorgânico total, correspondendo a fração predominante no sistema submetido a estudo. A fração P-Acet. (apatita carbonática autogênica), representou o segundo depósito mais importante para o fósforo nos sedimentos superficiais da área estudada, perfazendo em média 24% do conteúdo total de fósforo e 40% da fração inorgânica. Os menores teores estão associados ao P-Detr. que representou apenas 6% do fósforo total e cerca de 10% do fósforo inorgânico, da mesma forma sua ocorrência mais significativa limita-se a porção mais acima do estuário, o que deve estar relacionado a baixa penetração de águas fluviais no sistema estuarino.

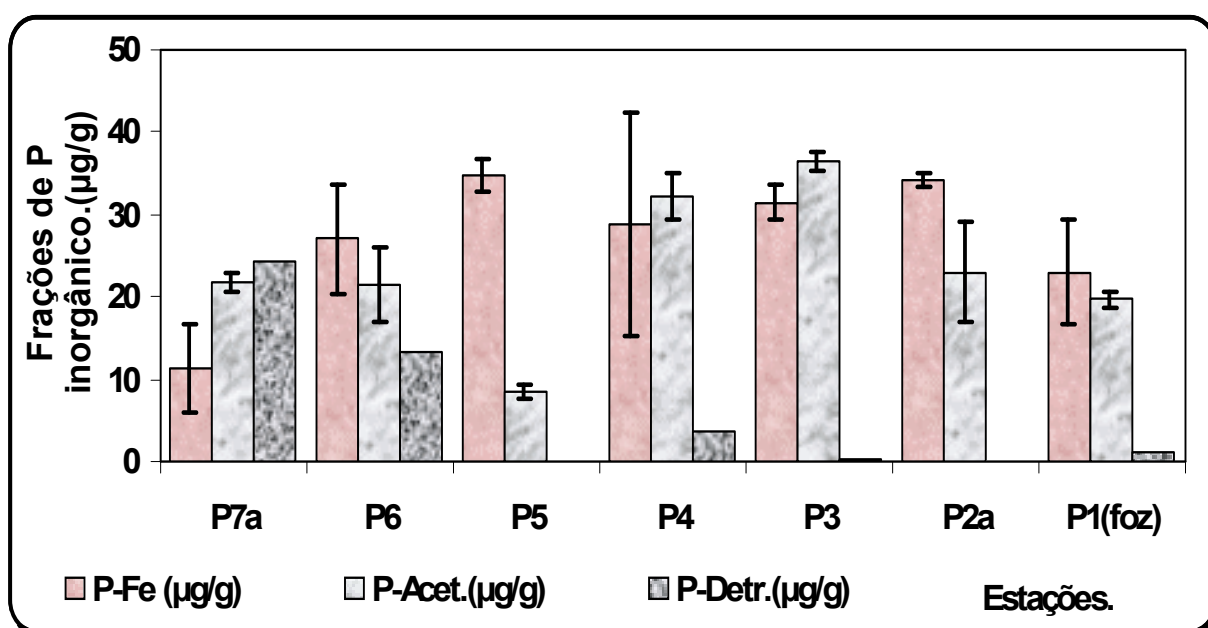


Figura 5.7. – Distribuição das frações inorgânicas do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (novembro de 2001).

Os resultados obtidos para as três frações não apresentaram correlações significativas com os carradores geoquímicos analisados o mesmo ocorrendo com os parâmetros hidroquímicos. Os resultados obtidos para as frações inorgânicas do fósforo em seis pontos do canal estuarino na campanha de 2003 são semelhantes aos da primeira, e podem ser observados através da Figura 5.8.

As concentrações das frações inorgânicas variaram de  $11,23\mu\text{g.g}^{-1} \pm 0,64$  a  $77,19\mu\text{g.g}^{-1} \pm 2,73$  para o fósforo ligado a oxi-hidróxidos de ferro (P-Fe). O fósforo associado a carbonatos (P-Acet.) variou de  $22,44\mu\text{g.g}^{-1} \pm 0,09$  a  $42,83\mu\text{g.g}^{-1} \pm 2,52$ , e seguindo o comportamento da primeira campanha o P-Detr. apresentando valores

insignificantes nas porções do médio e baixo estuários (P2b, P11 e P12) sendo mais expressivos na região superior do estuário (P13, P14 e P7b) onde os valores para a fração ficaram na faixa de  $0,28$  a  $37,55\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

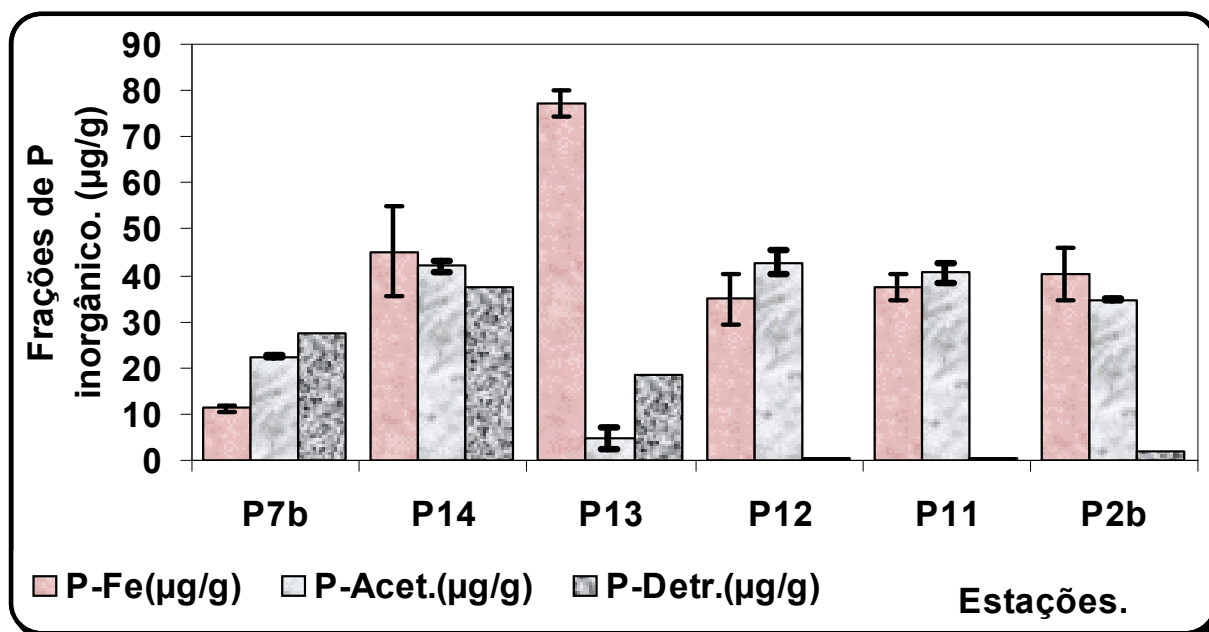


Figura 5.8. – Distribuição das frações inorgânicas do fósforo em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe/CE (outubro de 2003).

Os teores de P-Fe. representaram até 36% do fósforo total e 46% do fósforo inorgânico total, confirmando os resultados da primeira campanha, demonstrando ser esta fração o maior depósito de fósforo nos sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe. Correlações estatisticamente significativas foram encontradas entre o P-Fe e o oxigênio ( $r = 0,9119$ ;  $n = 6$ ). Este comportamento mostra que a maior parte do fósforo inorgânico é retido no estuário associado ao ferro e depende das condições óxicas dos sedimentos.

A fração carbonática do fósforo representou 29% do conteúdo total de fósforo e 38% da fração inorgânica. Foi encontrada correlação estatisticamente significativa entre as concentrações de P-Acet. e a salinidade ( $r = 0,8770$ ;  $n = 5$ ). Os demais carreadores geoquímicos analisados não apresentaram correlação significativa com o P-Acet.

Na campanha de 2003, foi identificado um incremento nos teores de fósforo detrítico em relação a campanha anterior. Nesta ocasião o teor médio de P-Detr. em

relação ao PT foi de 12,5%, enquanto em relação ao PIT foi de 16%. Houve correlação significativa da fração de fósforo detrítico com o ferro ( $r = 0,7560$ ;  $n = 6$ ).

Os resultados apresentados indicam haver um predomínio das frações de fósforo associado a oxi-hidróxidos de ferro e a carbonatos (fluorapatita carbonática autogênica) na seção compreendida entre a foz do estuário e a cidade de Aracati em ambas as campanhas, e a fase detrítica passa a predominar somente na localidade de Cabreiro (P7a,b). O P-Detr. reaparece em pequena escala, no ponto 2a,b possivelmente em virtude da ação erosiva das marés (Marins *et al.*, 2002;2003). Em virtude da menor contribuição fluvial e da manutenção de altas salinidades durante a estiagem em todo o canal estuarino, os processos biogeoquímicos nesta região são mais fortemente influenciados pelas condições marinhas do meio aquático, o que favorece a formação de depósitos de fósforo carbonático (P-Acet.).

A conduta majoritária das frações do P-Fe e P-Acet. em praticamente todo o canal estuarino esta relacionada a fatores físico, químicos e biológicos (i.e. química dos sedimentos, ressuspensão de sedimentos, penetração das águas marinhas, pH, ambiente redox, cobertura vegetal e bioturbação dos sedimentos (Ruttenberg & Berner, 1993; Ingall & Jahnke,1997; Fabre *et al.*,1999; Andrieux & Aminot, 2001; Koch *et al.*,2001).

Os controles biogeoquímicos da dinâmica do fósforo em sistemas estuarinos tem sido extensivamente estudados (Howarth *et al.*, apud Sherman,1998; Fabre *et al.*, 1999). Seu comportamento nos sedimentos muitas vezes é estreitamente associado com o ciclo redox do ferro. Em sedimentos estuarinos tropicais o ferro representa um carreador geoquímico de grande relevância, principalmente em ambientes empobrecidos de matéria orgânica. O metal assume um papel chave no ciclo biogeoquímico do fósforo, visto que o fósforo ligado a ferro é um depósito dinâmico e potencialmente extenso para este nutriente (Sherman *et al.*,1998). Desta maneira a disponibilidade de oxigênio na coluna d'água e nos sedimentos repercute diretamente na formação diagenética de óxi-hidróxidos de ferro nos sedimentos (Giblin & Howarth, apud Sherman *et al.*, 1998).

Em relação a fração carbonática, Silva, (1990) quantificou até 56% de fósforo associado a cálcio no setor franja de lama e 58% no setor ecossistema manguezal, em Itacuruça. No nordeste da baía da Florida, os valores são extremos para esta fração chegando a compor até 96% da fração inorgânica e 56% da fração total de

fósforo sedimentar (Koch *et al.*, 2001). Por outro lado Andrieux & Aminot, (2001) encontraram percentuais menores variando entre 22% a 58,4% no estuário de Loire.

A fase detrítica apresentou resultados que refletem o menor fluxo de sedimentos continentais para o estuário (Marins *et al.*, 2002, 2003). O grande número de barramentos ao longo da bacia hidrográfica do Rio Jaguaribe promove a retenção de água, sedimentos e nutrientes. Desta forma a abrangência do depósito de P-Detr. resume-se a porção mais continental do estuário (P13 a P7a,b), sendo tímida sua presença na foz (P2a,b), provavelmente só correndo devido a ressuspensão provocada pela ação da dinâmica costeira que atua fortemente naquela porção do estuário, (Marins *et al.*, 2003).

#### **5.4.5. Partição geoquímica do fósforo num ambiente estratificado quimicamente.**

Para os sedimentos coletados no canal secundário (Gamboa do Cumbe), foram determinadas as frações de PT, PIT e POT. O conteúdo de fósforo total foi igual a  $70,3\mu\text{g.g}^{-1} \pm 5,05$ , enquanto que a fração inorgânica total atingiu  $38,18\mu\text{g.g}^{-1} \pm 5,98$ , que representa cerca de 54% do fósforo total. A concentração de fósforo orgânico total foi de  $32,13\mu\text{g.g}^{-1}$  correspondendo a 46% do fósforo total.

Os valores para o PT no canal secundário são inferiores a média dos valores reportados no canal estuarino, o que pode significar que os processos de retenção/liberação do fósforo no sedimento deste ambiente ocorre de forma diferenciada que no canal principal. Um fator que pode explicar a menor retenção do nutriente é a presença de condições redutoras na Gamboa, como foi demonstrado por Marins *et al.*, (2003). A menor concentração de oxigênio em suas águas de fundo pode favorecer a permanência do fósforo na coluna d'água ou sua liberação do sedimento. O ciclo do fósforo no sedimento é diretamente influenciado pela concentração de oxigênio da água de contato (Esteves, 1998).

A elevada porcentagem de POT (46%) no ponto da Gamboa, terceiro maior percentual em relação aos pontos analisados, provavelmente está relacionado a presença na região de áreas de manguezais (Marins *et al.*, 2003) e a baixa capacidade de mineralização da matéria orgânica deste ambiente, tendo em vista

sua anoxia. Isto é corroborado pelo teor de matéria orgânica total e facilmente oxidável que atingiram  $6,38\% \pm 0,14$  e  $1,63\% \pm 0,20$  respectivamente, valores elevados se comparados aos resultados obtidos para sedimentos da bacia inferior do Jaguaribe. Enquanto que o teor de ferro foi de  $3,2\% \pm 0,08$ .

#### 5.4.6. Especificação do fósforo orgânico por Ressonância Magnética Nuclear $^{31}\text{P}$ .

O estuário do Rio Jaguaribe apresenta baixas concentrações de fósforo de natureza orgânica se comparadas as encontradas em estudos correlatos. Esta característica dificulta sobremaneira a detecção das formas orgânicas mais comuns de fósforo orgânico como os ésteres fosfóricos, que são dominantes em muitos tipos de solos e sedimentos (Carman *et al.*, 2000). A figura 5.9. representa o espectro de ressonância magnética nuclear  $^{31}\text{P}$  relativa ao ponto P2b (outubro de 2003).

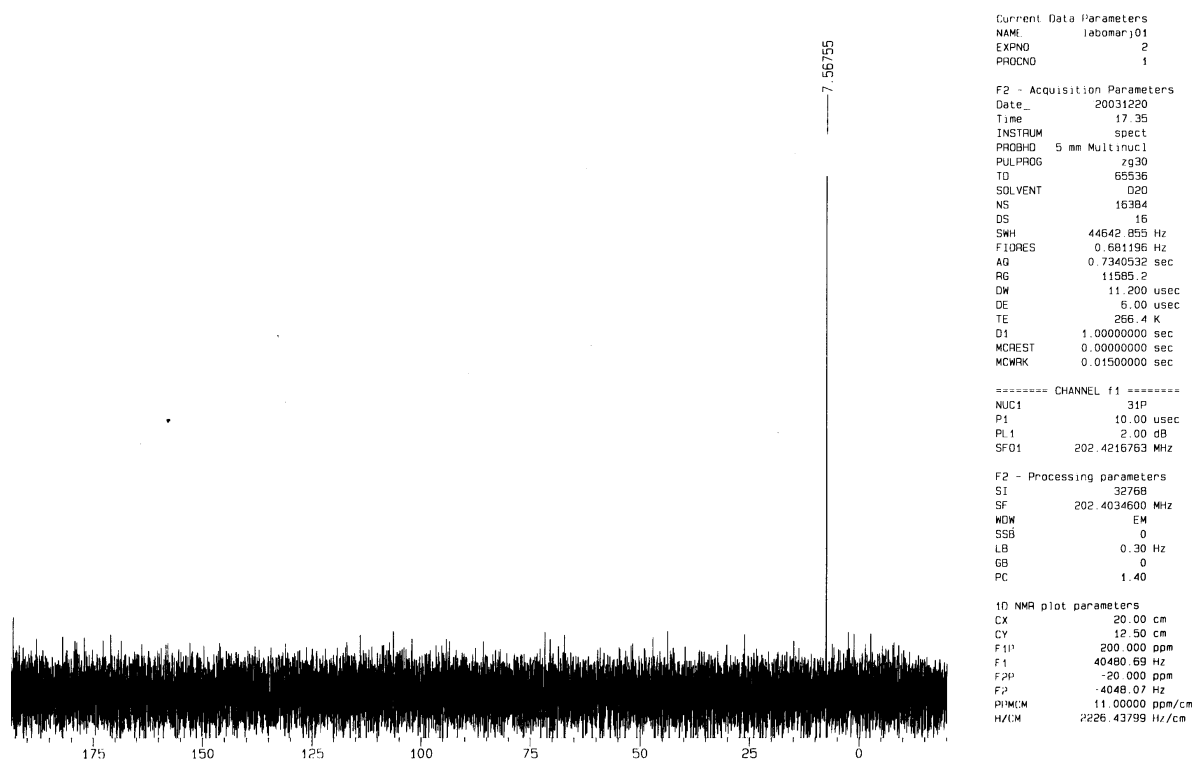


Figura 5.8. – Espectro de ressonância magnética nuclear  $^{31}\text{P}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 202MHz) de sedimentos coletados na foz do Rio Jaguaribe/CE (outubro de 2003).

Dos três pontos escolhidos para a aplicação da técnica (P2b, P12 e P14), apenas o ponto P2b apresentou sinal no espectro de RMN  $^{31}\text{P}$ . O pico singlete foi detectado num campo um pouco acima do campo corresponde ao ortofosfato (6 – 7ppm). A posição do pico provavelmente foi deslocada em virtude do uso de  $\text{D}_2\text{O}$ , esta quando empregada em lugar do DMSO pode deslocar a posição dos picos (Caman *et al.*, 2000). Por outro lado, Turner *et al.*,(2003) estudando os solos de pastagens de zonas temperadas, atribuiu a faixa entre 7,19 e 7,58ppm, com média 7,43ppm, a diésteres aromáticos similares em estrutura com R-(–)-1,1'-binafitil-2,2'-diil hidrogeno fosfatos.

A tabela 11, apresenta dados comparativos entre o teor médio de POT, determinados no estuário do Rio Jaguaribe e de outras áreas onde foram realizados estudo de especiação da fração orgânica do fósforo por Espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$ .

A concentração de fósforo orgânico em sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe (POT = 10,4 – 30,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) é cerca de uma ordem de grandeza inferior se comparado ao Pacífico Equatorial (POT = 134,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Comparando ao Lago Längsjön (POT = 1287 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), que representa o limite superior, a concentração de fósforo orgânico chega a ser até duas ordens de grandeza inferior.

O único pico singlete determinado no espectro pode refletir em parte a baixa concentração do POT nos sedimentos estudados. Por outro lado uma revisão do procedimento de extração poderá apresentar resultados mais satisfatórios, uma vez que apenas um único teste foi realizado. Além disso, o uso de solução de hidróxido de sódio no procedimento de extração disponibiliza em média de 29% a 38% do fósforo orgânico contido em sedimentos de origem marinha (Ingall *et al.*, 1997; Carman *et al.*, 2000).

Portanto, as baixas concentrações de espécies orgânicas de fósforo associada a relativamente baixa capacidade de extração da solução de NaOH 0,1M, devem explicar a ausência de outros picos no espectro de ressonância no ponto P2b e a não detecção nos pontos P12 e P14. Por outro lado a possibilidade de expansão do uso da técnica permite definir após as devidas otimizações as espécies de fósforo orgânico presentes em sedimentos.

Tabela 11 – Comparação entre os teores médios de fósforo orgânico em sedimentos de áreas submetidas a especiação desta fração por Espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$ .

Área de estudo	PT ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	POT ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Fonte
Rio Jaguaribe	77,6 – 157,1	10,4 – 30,4	Este estudo <sup>1</sup>
Lago Längsjön	1940,6	1287,0	Carman et al., (2000)
Lago Flaten	1782,5	716,1	Carman et al., (2000)
Lago Gömmaren	1432,2	1085	Carman et al., (2000)
Golfo da Finlândia	2619,5	651	Carman et al., (2000)
Baía de Riga	1199,7	393,7	Carman et al., (2000)
Golfo da Califórnia	832	291	DeMaster & Turekian, (1987) apud Ingall et al., (1990)
Pacífico Equatorial	1032,5	134,2	Cochiran & Krishnaswami, (1980) apud Ingall et al., (1990)
Solo de Harrogate, Yorkshire	411	314	Turner et al., (2003)
Solo de Glastonbury, Somerset	1538	1083	Turner et al., (2003)

(1) Variação entre as campanhas de 2001 e 2003. Tamanhos dos grãos analisados: ( ) <63 $\mu\text{m}$ . ( ) <1000 $\mu\text{m}$ . ( ) <2000 $\mu\text{m}$ .

Uma melhoria do procedimento poderá ser promovida através da extração com uma combinação de NaOH e EDTA, liberando mais POT que somente com hidróxido (Turner *et al.*, 2003). Estudos revelam que esta combinação de extratores é capaz de extrair acima de 90% do fósforo total em solos com elevada concentração de matéria orgânica (Turner *et al.*, 2003).



## 6. CONCLUSÕES

As concentrações de fósforo total, inorgânico e orgânico total nos sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe apresentam-se dentro da faixa reportada para outros ambientes marinhos com sedimentos carbonáticos não impactados, como o nordeste da baía da Florida (Koch *et al.*, 2001) e a Baía das Baleias, nas Bermudas (Jensen *et al.*, 1998) ambientes que apresentam fósforo limitação.

Os resultados das análises dos perfis de testemunho, dentro da resolução adotada (10cm) revelaram para as três frações determinadas, uma ligeira tendência de aumento nas concentrações do nutriente nas camadas superiores. O que possivelmente indica que nos últimos anos o estuário tem se comportado como um retentor de fósforo, o que pode repercutir na produtividade deste ecossistema. Para melhor elucidar esta afirmação estudos devem ser orientados para a determinação das frações de fósforo na coluna d'água e em águas intersticiais o que irá evidenciar melhores aspectos sobre a retenção do fósforo nos sedimentos.

As condições ambientais atuais do estuário médio-inferior do Rio Jaguaribe, favorecem a precipitação principalmente de formas férricas e carbonáticas do fósforo. Essa conclusão baseia-se nas condições físico-químicas de suas águas, que aparentemente contribuem para o seqüestro de fósforo da coluna d'água e sua deposição nos sedimentos.

Os resultados obtidos para o fósforo detrítico, confirmam a retenção do nutriente realizada pelas barragens ao longo da bacia hidrográfica do Rio Jaguaribe. Isto ocasiona uma redução nos fluxos de água doce e de materiais continentais, e conseqüentemente reduz a contribuição de P-Detr. que representa uma forma de fósforo essencialmente fluvial. Sua detecção na foz, provavelmente está associada a erosão causada pela deriva litorânea que atua fortemente naquele ponto, e a conseqüente ressuspensão de materiais pretéritos.

Aparentemente as condições anóxicas da Gamboa do Cumbe (GC. 1) favorecem a manutenção do fósforo nos sedimentos na forma de orgânica, entretanto os teores de fósforo total e inorgânico são baixos comparados aos demais do canal estuarino mostrando que estas espécies não são retidas no sedimento e portanto devem permanecer na coluna d'água devido a anoxia dos sedimentos desta área.

O uso da técnica de Espectrofotometria de Ressonância Magnética Nuclear  $^{31}\text{P}$ , pode constituir um importante aliado no monitoramento ambiental da região, visto que a mesma permite qualificar e quantificar as espécies de fósforo orgânico presentes no sedimento. No entanto estudos devem ser orientados a fim de otimizar a técnica de extração para os teores regionais do fósforo orgânico.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, I.M., Lacerda, L.D., Marins, R.V. Estimativas das emissões de carbono, nitrogênio e fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe. VI Congresso de Ecologia do Brasil. Fortaleza. p. 163 – 164, 2003.
- Abreu, I.M. Distribuição Geoquímica de carbono, nitrogênio e fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe, CE. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará. p. 105. Fortaleza. 2004.
- Aminot A., Guillaud J.F., e Andrieux, L.F. Speciation du phosphore et apports en baie de Seine orientale. *Oceanologica Acta*. Vol. 16, 5-6: p. 617-623, 1993.
- Andrieux L.F. e Aminot, A. Phosphorus forms related to sediment grains size and geochemical characteristics in French coastal areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 52: p. 617 – 629, 2001.
- Aspila, K.I., Agemian, H. e Chau A.S.Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*. Vol. 101: p. 187 – 197, 1976.
- Berner, R.A. & Rao J.L. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol.58. 10: p. 2333 – 2339, 1994.
- Boström, B., Persson, G. e Broberg, B. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. *Hydrobiologia*. 170: p. 133 – 155, 1988.
- Boyd, C.E., Laurence, M. Risks associated with the use of chemicals in pond aquaculture. *Aquacultural Engineering*. 20: p. 113 – 132, 1999.
- Branco, S.M., Murgel, P.H., Cavinatto, V.M. Compostagem: Solubilização biológica de rocha fosfática na produção de fertilizante organomineral. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol.6. 3-4: p. 115 – 122, 2001.
- Carman, R., Jonsson, P. The distribution pattern of different forms of phosphorus in some surficial sediment types of the Baltic Sea. *Chemical Geology*. 90: p. 91 – 106, 1991.
- Carman, R. Edlund, G., Damberg, C. Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments: a <sup>31</sup>P NMR study. *Chemical Geology*. 163: p. 101 – 114, 2000.

- Domingos, J.B., Longhinotti, E., Machado, V.G., e Nome, F. A química dos ésteres de fosfato. *Química Nova*. Vol.26. (5): p. 745 – 753, 2003.
- Dyer, K.R. Estuaries: A physical Introduction. 1ª ed. John Wiley & Sons Ltd. England. 1997.
- Eijsink, L.M., Krom, M.D., Lange, G.J. The use of sequential extraction techniques for sedimentary phosphorus in eastern Mediterranean sediments. *Marine Geology*. 139: p. 147 – 155, 1997.
- Ekkau, W. & Knoppers, B. Sedimentation processes and productivity in the continental shelf waters off East and North-East Brazil. Brazilian-German Joint Oceanographic Projects, 1994/95. *Archive of Fishery and Marine Research*. 47(2-3): p. 109 – 340, 1999.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. <http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br/>. Acessada em 12/04/2003
- Esteves, F.A. Fundamentos de limnologia. 2º ed. Interciência. p. 602. Rio de Janeiro. 1998.
- Fabre, A., Fromard, F.R. e Trichon, V. Fractionation of phosphate in sediments of four representative mangrove stages. (French Guiana). *Hydrobiologia*. 392: p. 13-19, 1999.
- Forstner, U., Solomons, W. Trace metals analysis on polluted sediments. I. Assessment of sources and intensities. *Environ Technol Lett*. 1: In Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag Berlin. pp. 494 – 505, 1980.
- Froelich, P.N., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.H., Devries, T. The marine phosphorus cycle. *Am. J. Sci*. 282: p. 474 – 511, 1982.
- FUNCEME. Fundação Cearense de Meteorologia. <http://www.funceme.br>. Gráficos de pluviosidade. acessada em 20/05/2004.
- Golterman, H.L. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia*. 335: p. 87 – 95, 1996.
- IPLANCE. Instituto de Planejamento do Ceará. Ranking dos municípios. Imprensa oficial. p. 262. Fortaleza. 1997.
- IPLANCE. Instituto de Planejamento do Ceará. Atlas do Ceará. Imprensa oficial. p. 69. Fortaleza. 1997.

- Ingall, E., Shroeder, P.A., Berner, R.A. The nature of organic phosphorus in marine sediments: New insights from  $^{31}\text{P}$  NMR. *Geochimica et Cosmochimica. Acta.* 54: p. 2617 – 2620, 1990.
- Ingall, E. & Jahnke, R. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediments diagenesis. *Marine Geology.* 139: p. 219 – 229, 1997.
- Ivo, C.T.C., Fonteles, A.A.F. Estatística Pesqueira: Aplicação em Engenharia de Pesca. 1ª ed. Tom Gráfica e Editora. p. 193. Fortaleza., 1997.
- Jensen, H.S., Mcglathery, K.J., Marino, R., Howarth, R. W. Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds. *Limnology and Oceanography.* 43: p. 799 – 810, 1998.
- Jensen, H.S., and Thamdrup, B. Iron – bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate – dithionite extraction. *Hydrobiologia.* 253: p 47 – 59, 1993.
- Koch, M.S., Benz, R.E. e Rudnick, D.T. Solid-phase phosphorus pools in highly organic carbonate sediments of Northeastern Florida Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 52: 279-291, 2001.
- Koroleff, F. Determination of nutrients. In. K. Grasshoff et. Al. Methods of seawater analysis. 2nd ed. Verlag-Chimie. p.117-156, 1976.
- Lacerda, L.D., Marins, R.V. *ISME/GLOMIS Eletronic Journal.* Vol.2,(1). 2002.
- Lee, J.D. (John David). Química Inorgânica: Um novo texto conciso. Ed. Blucher. p. 507. São Paulo. 1980.
- Leinweber, P., Haumaier, L., Zech, W. Sequential extractions and  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy of phosphorus forms in animal manures, whole soils and particle-size separates from a densely populated livestock area in northwest Germany. *Biol Fertil Soils.* 25: p. 89 – 94, 1997.
- Loring, D.H., & Rantala, R.T.T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate mater. *Earth – Science Reviews,* 32: p. 235 – 283, 1992.
- Maia, L.P. Controle Tectônico e evolução Geológica/Sedimentológica da Região da desembocadura do Rio Jaguaribe. Tese de mestrado. Recife/PE. 1989.

- Marins, R.V. Avaliação da contaminação por mercúrio emitido por fontes difusas em sistema costeiro subtropical – O caso da baía de Sepetiba, RJ. Tese de doutorado. Universidade Federal Fluminense. p. 81. Rio de Janeiro. 1998.
- Marins, R.V., Freire, G.S.S., Maia, L.P., Lima, J.P.R., Lacerda, L.D. Impacts of land-based activities on the Ceará coast, north-eastern Brazil. LOICZ Reports & Studies. n, 21: p. 92 – 96. 2002.
- Marins, R.V., Lacerda, L.D., Abreu, I.M. e Dias, F.J.S. Efeitos da açudagem no Rio Jaguaribe. *Ciência Hoje*. Vol.33. (197): p. 66-70, 2003.
- Marins, R.V., & Dias, F.J.S. Alterações na hidrogeoquímica do estuário do Rio Jaguaribe(CE): descarga ou retenção de materiais? Congresso de Geoquímica. Belém. p. 480 – 482, 2003.
- Masterton, W.L., Slowinski, E.J., Stanitski, C.L. Princípios de Química. 6ª Ed. Editora Guanabara. pp 567 – 568. Rio de Janeiro. 1990.
- Medeiros, C., Feitosa, S.J., Koenig, M.L. Hydrography and phytoplankton biomass and abundance on North-East and East Brazilian shelf. *Archive of Fishery and Marine Research*. 47.(2-3): p. 133 – 151, 1999.
- Miranda, L.B., Castro, B.M., Kjerfve, B. Princípios de Oceanografia Física. 1ª edição. EdUSP. p. 27 – 45. São Paulo. 2002.
- Morais, J.O., Granjero C.M.M., Da Silva, E.V., Souza, M.J.N., Diagnóstico Geoambiental da Bacia do Baixo Jaguaribe. Relatório PROJUR/SEMACE. 2002.
- Muller, G., Irion, G., Morais, J.O., Tintelnot, M. Heavy metal concentrations in fine grained sediments in the lower course of Brazilian rivers between the state of Piauí and Espírito Santo. *Essential*. Vol. (2), nº 1. p. 170 – 175, 2001.
- Nürnberg, G. e Peters, R. H. The importance of internal phosphorus load to the eutrophication of lakes with anoxic hypolimnia. *Berhandkungen Internationale Vereinigung für Limnologie*. 22: p. 190-194, 1984.
- Newman, R.H., Tate, K.R. Soil phosphorus characterization by <sup>31</sup>P Nuclear magnetic resonance. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal*. 11: p. 835 – 842, 1980.
- Newman, R.H., Tate, K.R. Phosphorus fractions of a climosequence of soils in New Zealand tussock grassland. *Soil Biol. Biochem*. Vol.14: p. 191 – 196, 1982.

- Ogner, G.  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra of humic acids: A comparison of four different raw humus types in Norway. *Geoderma*. 29: p. 215 – 219, 1983.
- Osorio, V.K.L., Oliveira, W. Polifosfatos em detergentes em pó comerciais. *Química Nova*. Vol. 24, 5: p. 700 – 708, 2001.
- Perdigão, F.V. Evolução e situação atual da poluição na enseada do mucuripe (Fortaleza-Ceará –Brasil). *Arq. Ciên. Mar.* 30 (1-2): p. 63 – 71, 1996.
- Psenner, R., Boström, B., Dinka, M., Petterson, K., Puesko, R., Sager, M. Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Archiv Für Hydrobiologie Beiheft Ergebnis. Limnologie*. 30: p. 98 – 103, 1988.
- RADAMBRASIL. Ministério das Minas e Energia. Programa de Integração Nacional – Levantamento de Recursos Naturais. Folhas SB 24/25. Jaguaribe/Natal. Rio de Janeiro v. 23: p. 744, 1981.
- Rao, J.L., & Berner, R.A. Time variations of phosphorus and sources of sediments beneath the Chang Jiang (Yangtze River). *Marine Geology*. 139: p. 95 – 108, 1997.
- Ruttenberg, K.C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37(7): p. 1460 – 1482, 1992.
- Ruttenberg, K.C. & Berner, R.A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 57: p. 991 – 1007, 1993.
- Sherman, R.E., Fahey, T.J., Howarth, R.W. Soil-plant interactions in a neotropical mangrove forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. *Oecologia*. 115: p. 553-563, 1998.
- Silva, C.A.R. Formas e taxas de ciclagem do fósforo no ecossistema manguezal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos/UFSCar. São Paulo.1990.
- Silva, J.B., Cavalcante, T.C. Atlas escolar, Ceará: Espaço geo-histórico e cultural. 1ª ed. Editora Grafset Ltda. p. 176. João Pessoa. 2000.
- SRH. Secretaria de Recursos Hídricos. Plano Estadual de Recursos Hídricos. Diagnóstico. Imprensa oficial do Ceará. Fortaleza. vol. 04. 1992.

- Stone, M. & English, M.C. Geochemical composition, phosphorus speciation and mass transport of fine-grained sediments in two Lake Erie tributaries. *Hidrobiologia*. 253: p. 17 – 29, 1993.
- Taranto, M.T., Adams, M.A., Polglase, P.J. Sequential fractionation and characterisation ( $^{31}\text{P}$ -NMR) of phosphorus-amended soils in *Banksia integrifolia* (L.f.) woodland and adjacent pasture. *Soil Biology & Biochemistry*. 32: 169 – 177, 2000.
- Tundisi, J.G., Rebouças, A.C., Benedito, B. Águas doces do Brasil: capital ecológico, uso e conservação. 1ª ed. Escrituras Editora. São Paulo. p. 202, 1999.
- Turner, B.L., Mahieu, N., Condrón, L.M. The phosphorus composition of temperate pasture soils determined by NaOH-EDTA extraction and solution  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry*. 34: p. 1199 – 1210, 2003.
- Vogel, A.I. Análise Química Quantitativa. 5ª Ed. Editora Guanabara. Rio de Janeiro. p: 105 – 124, 1992.
- Watanabe, F.S., & Olsen, S.R. Colorimetric determination of phosphorus in water extracts of soils. *Soil Sci*. 93: p. 183-188, 1962.
- Wilson, T., Toledo, M.C.M., Fairchild, T.R., Taioli, F. Decifrando a terra. 1ª Ed. Oficina de textos. p 558. São Paulo. 2000.