

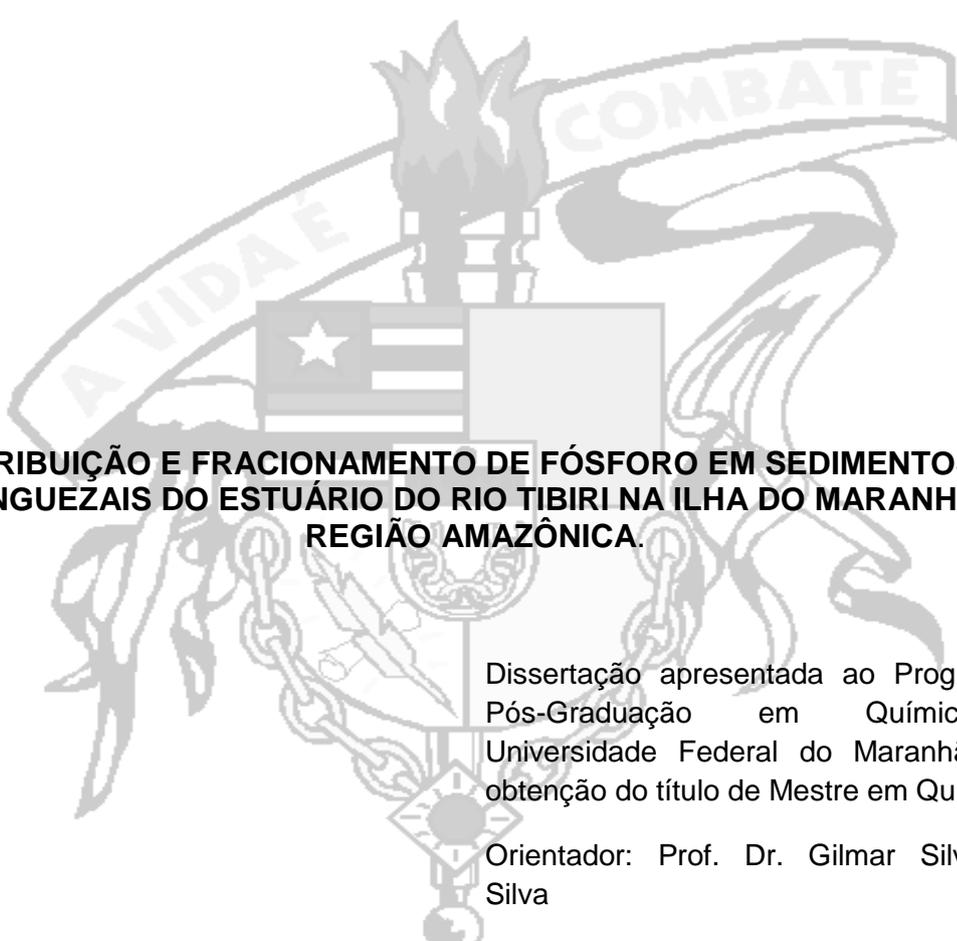
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

EDSON TOBIAS DE JESUS

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE
MANGUEZAIS DO ESTUÁRIO DO RIO TIBIRI NA ILHA DO MARANHÃO,
REGIÃO AMAZÔNICA**

São Luís
2013

EDSON TOBIAS DE JESUS



DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DO ESTUÁRIO DO RIO TIBIRI NA ILHA DO MARANHÃO, REGIÃO AMAZÔNICA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva

São Luís
2013

Jesus, Edson Tobias de

Distribuição e fracionamento de fósforo em sedimentos de manguezais do estuário do Rio Tibiri na ilha do Maranhão, região amazônica/ Edson Tobias de Jesus. – 2013.

63 f.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, 2013.

1. Fosfato – Impacto ambiental 2. Poluição 3. Eutrofização
4. Sedimento de mangue 5. Estuário.

I. Título

CDU: 661.631: 504.5

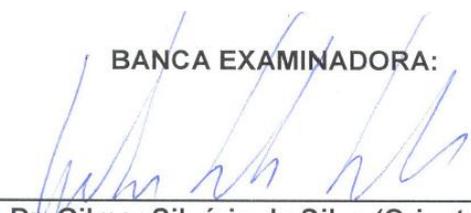
EDSON TOBIAS DE JESUS

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE
MANGUEZAIS DO ESTUÁRIO DO RIO TIBIRI NA ILHA DO MARANHÃO,
REGIÃO AMAZÔNICA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 25 / 10 / 2013

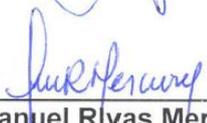
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva (Orientador IFMA)



Prof. Dr. Victor Elias Mouchrek Filho (UFMA)



Prof. Dr. Jose Manuel Rivas Mercury (IFMA)

AGRADECIMENTOS

À Deus pela proteção e bênção;

Ao Prof. Dr. Gilmar Silvério pela orientação;

À minha família pelo apoio e compreensão;

Aos meus pais: José Edelmiro Santos de Jesus e Domingas Tobias de Jesus que com sacrifícios me deram as condições para realizar este sonho, apesar de não terem tido as mesmas oportunidades na vida;

A minha esposa, em especial, Mayara Coelho Sá, pelo companheirismo, colaborações e por entender minhas ansiedades;

Aos meus filhos: Gabriela Sá de Jesus, Joedna R. G. de Jesus e Thársis H. G. de Jesus por entenderem as ausências, a falta de jantar juntos, entre tantas outras coisas, que o tempo lhes roubou;

Aos meus sogros: Militino Mendes Sá e Maria dos Remédios C. Sá, pelo apoio e incentivos;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, ao Instituto Federal do Maranhão e ao Laboratório de Difração de raios-X do Instituto de Geociências – UFPA pelo apoio e suporte;

Aos amigos: que foram fundamentais para realização deste trabalho e aos demais que me deram força, especialmente a Maria de Lourdes.

*“Quem prende a si mesmo uma alegria
Destrói uma vida alada.
Mas quem beija a alegria enquanto ela voa
Vive na alvorada da eternidade”.*

Roald Hoffmann

RESUMO

Com o objetivo de avaliar o impacto ambiental e o comportamento do fósforo nos sedimentos de manguezal do Rio Tibiri, na Ilha do Maranhão, foram determinadas cinco frações de fósforo (PT, PI, PO, PA e PINA) nas amostras de sedimentos de mangue do referido rio, através de extração sequencial de acordo com o protocolo da comissão europeia (*SMT - Standards, Measurements and Testing Programme*). Foram também determinadas concentrações dos metais majoritários (Ca, Al, Mg, Fe e Mn) por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) nos mesmos extratos de fósforos supracitados, além disso, foi feita análise mineralógica do sedimento de mangue por difração de raio X. Os sedimentos de mangue do Rio Tibiri apresentaram níveis de fósforo na ordem de $341,44 \text{ mg.kg}^{-1}$, caracterizando-se como um estuário com inexpressivo impacto de atividades antropogênicas. O fósforo, em sua maior parte, concentra-se na fração inorgânica não-apatítica (PINA), média 70%. A fração inorgânica do fósforo, como o mineral apatita (PA), permaneceu em 29%. O Rio Tibiri foi classificado como não poluído ($\text{PT} < 500 \text{ mg kg}^{-1}$), embora o estoque de fósforo esteja em grande parte como lábil (média 73,68%). Entre os metais majoritários, o Ca se destacou pela sua associação com a fração apatítica (PA), corroborando com a presença deste mineral no sedimento. Os principais argilominerais encontrados foram caulinita, montmorilonita, ilita e quartzo.

Palavras-chaves: Fosfato. Poluição. Eutrofização. Sedimento de mangue. Estuário.

ABSTRACT

In order to assess the environmental impact and the behavior of phosphorus in the sediments of mangrove Tibiri River on the Maranhão island, five phosphorus fractions were determined (TP, IP, OP, AP) and NAIP in mangrove sediment, through sequential extraction according to the protocol of the European Commission (SMT - standards, measurements and testing Programme). Concentrations of the majority metals were also determined (Ca , Al , Mg , Fe and Mn) by inductively coupled plasma atomic with optic emission spectrometry (ICPAES) in the same extracts of cited above, moreover, mineralogical analysis of the mangrove sediment was made by X-ray diffraction. Sediments from Tibiri River showed phosphorus levels in the order of $341.44 \text{ mg.kg}^{-1}$, characterized as an estuary with inexpressive impact of anthropogenic activities. Most phosphorus is found in the non-apatite inorganic fraction, (NAIP), mean 70%. The inorganic fraction of phosphorus, such as apatite mineral (PA) remained at 29%. Rio Tibiri was classified as unpolluted ($PT < 500 \text{ mg kg}^{-1}$), although most phosphorus is found as labile (mean 73.68%). Among the majority metals, Ca stood out by its association with the apatite fraction (AP), Corroborating the presence of this mineral in the sediment. The main clay minerals found were kaolinite, montmorillonite , illite and quartz.

Keywords: Phosphate Pollution. Eutrophication. Sediment mangrove. Estuary.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transferência de fósforo da solução para a fase sólida	19
Figura 2 - Relação entre pH do solo e disponibilidade de vários elementos	22
Figura 3 - Estrutura cristalina do cristal de sal (NaCl)	25
Figura 4 - Fenômeno da difração de raios-X	26
Figura 5 - Localização geográfica da bacia do Tibiri. Os pontos de coleta Nascente (a); Afluentes (b); Ribeira (c) e Tajaçoaba (d)	29
Figura 6 - Fluxograma referente à determinação das frações de Fósforo em sedimento segundo o protocolo empregado pela comissão europeia (<i>SMT - Standards, Measurements and Testing Programme</i>)	31
Figura 7 - Concentração de fósforo total (mg.kg^{-1}) no sedimento.....	37
Figura 8 - Concentração de fósforo inorgânico (mg.kg^{-1}) em sedimento.....	40
Figura 9 - Concentração de fósforo Orgânico (mg.kg^{-1}) no sedimento.....	41
Figura 10 - Concentração de fósforo inorgânico Não-Apatítico (mg.kg^{-1}) no.....	41
Figura 11 - Concentração de fósforo inorgânico apatítico (mg.kg^{-1}).....	42
Figura 12 - Labilidade do fósforo	43
Figura 13 - Difratoograma de raios x das amostras das frações ($< 63 \mu\text{m}$) de sedimento do Rio Tibiri. Nascente (ponto A),Afluentes (ponto B), Ribeira (ponto C), Tajaçoaba (ponto D).Muscovita (m), Caulinita (k), Montmorilonita (M) Quartzo (Q), Halita (H).....	46
Figura 14 - Difratoograma de raios-X método das lâminas: Aq – aquecida (vermelha), GI - glicolada (azul), Or – orientada (verde). k-caulinita, I-Iilita, M- montmorilonita, Q-quartzo	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Significado dos diferentes frações do fósforo no sedimento	23
Tabela 2 - Curvas de calibração externa, utilizadas com padrões de fosfato e metais majoritários	33
Tabela 3 - Granulometria do sedimento no rio Tibiri	35
Tabela 4 - Trabalhos que apresentam índices de poluição por estoque de fósforo total no Brasil e no mundo	38
Tabela 5 - Relação entre as frações de fósforo nos sedimentos do Rio Tibiri	42
Tabela 6 - Distribuição dos metais majoritários dos sedimentos do Rio Tibiri nos diferentes frações do fósforo	44
Tabela 7 - Distâncias interplanares características.....	47
Tabela 8 - Posições referentes aos picos principais (direção (001)) dos argilominerais das lâminas (Or - orientadas), (Gl – glicoladas), (Aq – aquecidas)	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	GERAL	14
2.2	ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	DEFINIÇÃO DE ESTUÁRIO.....	15
3.2	DEFINIÇÃO DE SEDIMENTOS.....	15
3.3	BIOGEOQUÍMICA DE NUTRIENTES INORGÂNICOS EM ESTUÁRIOS.....	16
3.3.1	Fósforo e eutrofização.....	16
3.3.2	Comportamento do fósforo no sedimento	19
3.3.2.1	<i>Mecanismo de retenção e liberação de fósforo no sedimento</i>	19
3.3.2.2	<i>Influência do pH na disponibilidade do fósforo</i>	21
3.3.2.3	<i>Fracionamento do fósforo</i>	22
3.3.3	Mineralogia de sedimento de mangue.....	23
3.4	MÉTODOS FÍSICOS DE ANÁLISE	24
3.4.1	Granulometria dos sedimentos.....	24
3.4.2	Análise de difração de raios-X (DRX).....	24
3.5	MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS EM QUÍMICA DO SEDIMENTO	26
3.5.1	Espectrometria de absorção de luz ultravioleta visível (UV-vis)	26
3.5.2	Espectrometria de emissão atômica c/ plasma acoplado indutivamente..	27
4	PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1	ÁREA DE ESTUDO.....	29
4.2	PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO DO FÓSFORO.....	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO	32
4.3.1	Análise granulométrica	32
4.3.2	Determinação do potencial hidrogeniônico (pH).....	32
4.3.3	Determinação de fósforo e metais.....	32
4.3.4	Análise de difração de raios-X.....	33

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE SEDIMENTOS DE MANGUE	35
5.2	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH) DO SEDIMENTO DE MANGUE DO RIO TIBIRI	36
5.3	DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTOS DE FÓSFORO	36
5.3.1	Distribuição espacial de fósforo total (PT)	36
5.3.2	Distribuição espacial do fósforo Inorgânico (PI)	39
5.3.3	Distribuição espacial do fósforo orgânico (PO).....	40
5.3.4	Distribuição espacial do fósforo inorgânico não-apatítico (PINA)	41
5.3.5	Distribuição espacial do fósforo inorgânico apatítico (PA).....	41
5.4	ANÁLISES DE METAIS POR ICP OES NO SEDIMENTO	44
5.5	ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	45
5.5.1	Análise de amostra total	45
5.5.2	Análise de argilominerais expansivo na fração argila	47
5.6	IMPORTÂNCIA DOS ARGILOMINERAIS PARA O COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO FÓSFORO.....	50
6	CONCLUSÃO	52
7	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um dos principais nutrientes responsáveis pela eutrofização dos sistemas aquáticos e representa uma das mais importantes preocupações ambientais globais (SILVA, 2009; WU et al, 2013; ŁUKAWSKA-MATUSZEWSKA; VOGT; XIE, 2013). As principais fontes de contaminação por fósforo são esgotos não tratados, efluentes industriais e resíduos da agricultura e pecuária (SILVA, 2009; KHODADOUST et al, 2013).

Em sistemas aquáticos, o ciclo biogeoquímico do fósforo envolve inúmeras espécies orgânicas e inorgânicas que são distribuídas entre a coluna de água e o sedimento (SPEARS et al, 2013; KHODADOUST et al, 2013). O sedimento é importante para o ciclo de fósforo em função, por um lado, da sua grande capacidade de imobilizar o fósforo, por adsorção, precipitação e deposição de partículas; e por outro, como fonte potencial deste nutriente para coluna d'água (SLOMP et al, 2013; WU et al, 2013). Este fluxo bidirecional é regido pelas condições físicas e químicas do meio a exemplo do pH, potencial redox e composição granulométrica. Óxidos de Fe, Al e Mn nos sedimentos são grandes responsáveis pela adsorção de fósforo, bem como na formação dos respectivos fosfatos (PARDO, RAURET, LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2003; PEI, WANG e BAI, 2013). Estas formas de fosfato são consideradas lábeis, ou seja, podem ser remobilizadas para água intersticial pela alteração de variáveis ambientais. Além dessas espécies, o fosfato e o cálcio podem formar a apatita, mineral estável com baixa solubilidade (MELO, 2002). Esta forma de fosfato é considerada não lábil, isto é, com inexpressivo potencial para ser remobilizado para a água intersticial. Finalmente, a matéria orgânica do sedimento também pode conter expressiva concentração de fosfato, por exemplo, na forma de fosfolipídios. O fósforo orgânico, por sua vez, pode ser mineralizada e produzir fosfato livre. O fósforo na forma de fosfato pode ser bioassimilado pelas algas e macrófitas (SILVA et al, 2009; WU et al, 2013). Para compreender o risco do fósforo para sistemas aquáticos é necessário saber não apenas o estoque total de fósforo, mas o seu conteúdo em diferentes frações do sedimento, que estão associadas à sua labilidade e subsequente biodisponibilidade (SILVA et al, 2009; DING et al, 2013).

Inúmeros protocolos utilizando extrações químicas sequenciais foram propostas para o fracionamento do fósforo. Para harmonizar os métodos de fracionamento, a comissão europeia, através do *standards, measurements and testing programme (SMT)*, estabeleceu um protocolo fixado em cinco frações operacionais (PARDO, RAURET e LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2003): fósforo inorgânico (PI); fósforo orgânico (OP), fósforo total (PT), fósforo inorgânico não-apatítico (PINA), ligado a óxidos Al, Fe e Mn; e fósforo apatítico (AP), associado ao Ca. As frações PINA e PO são consideradas lábeis (PARDO, RAURET e LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2003).

Para avaliar o impacto ambiental e o comportamento do fósforo nos sedimentos de mangue do Rio Tibiri, localizado na ilha do Maranhão, lançou-se mão do índice de poluição utilizado por Cazati (2010) e Zhang et al (2008) que classificam o sistema aquático em poluído, moderadamente poluído e não poluído de acordo com seu estoque total de fósforo.

Para isso, foi investigado a distribuição e o fracionamento de fósforo de acordo com o protocolo de *SMT*, bem como sua relação como as propriedades físicas e químicas do sedimento. Na parte experimental utilizou-se a difração de raios-X para caracterizar os tipos de argilominerais presentes nesta matriz estuarina, os teores de metais majoritários (Ca, Al, Fe e Mn) foram determinados por ICP OES nos diferentes extratos associados a cada fração. Foram também estudadas as relações entre estas concentrações e protocolo de fracionamento do fósforo.

Este estudo no Rio Tibiri se justifica, por ser um ambiente que contém uma região intensamente recortada, com o desenvolvimento de planos inundáveis arenosos e principalmente argilosos, coberto por mangues, tendo a *Rhizophora mangle* como espécie dominante (IMESC, 2011). Além disso, o Rio Tibiri é um berçário e terreno fértil para várias espécies como: peixes, camarões, crustáceos, aves marinhas entre outras, tem sua relevância também, por servir de atividade comercial de pesca, subsistência e uso recreacional. Mas, ultimamente, o Rio Tibiri está sendo constantemente agredido por várias atividades antrópicas, entre as quais se destacam: desenvolvimento urbano desordenado em seu entorno, projetos imobiliários, indústrias, aterro sanitário da ribeira e a presença do próprio turismo.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a distribuição, fracionamento e impacto ambiental do fósforo nos sedimentos de manguezal do Rio Tibiri, localizado na Ilha do Maranhão.

2.2 ESPECÍFICOS

- a) Determinar a concentração de fósforo em sedimentos de mangue do Rio Tibiri;
- b) Determinar as frações do fósforo em sedimento de acordo com o protocolo de extração química sequencial da comissão europeia (*SMT - Standards, Measurements and Testing Programme*);
- c) Determinar as concentrações de Al, Ca, Mn e Fe nos diferentes extratos geoquímicos dos sedimentos de mangue por ICP OES;
- d) Caracterizar os argilominerais nos sedimentos de mangue do Rio Tibiri por difração de raios-X;
- e) Verificar o risco ambiental do fósforo nos sedimentos de mangue do Rio Tibiri.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Este estudo foi realizado em um ecossistema estuarino, especialmente nos sedimentos superficiais de mangue. Para que haja uma melhor compreensão desse sistema, fez-se necessário definir: estuário, sedimento e sedimento de mangue, como seguem.

3.1 DEFINIÇÃO DE ESTUÁRIO

A palavra estuário origina-se do latim *aestus*, que significa calor, fervura ou maré. Conforme o dicionário Aurélio (FERREIRA, 2012.), estuário é um substantivo masculino que significa: “Parte do leito de um rio situada a jusante e onde se manifestam as marés”

Alguns autores definem estuário baseando-se na geomorfologia, ou seja, o comportamento dinâmico em termos de mistura e circulação de massas d’água e estratificação (camadas de água doce e salgada, mudança vertical de salinidade e variação de marés). Assim, para Libânio, (2008) estuário é uma entrada do mar sobre o vale do rio estendendo-se ao seu limite superior durante a subida da maré, dividindo-se em três partes: estuário inferior: parte marinha em comunicação com o mar aberto; estuário intermediário: sujeito a forte mistura de água doce com água salgada e estuário superior ou fluvial: caracterizado pela água doce, mas sujeito diariamente à ação das marés. Os limites entre estes setores são variáveis e sujeitos às flutuações da descarga fluvial (MELO, 2002; MENDES FILHO, 2009).

3.2 DEFINIÇÃO DE SEDIMENTOS

São materiais sólidos e semi-flúidos depositados no leito dos lagos e ecossistema estuarino graças ao carreamento pelas enxurradas. Onde estes materiais participam do processo interno de sedimentação, ciclagem de nutrientes, deposição de matéria orgânica, que pode armazenar informações das formas e uso da bacia de drenagem, além de ser importante na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos (LIBÂNIO, 2008; MENDES FILHO, 2009). Por sua vez, o sedimento de mangue é um ambiente parcialmente redutor que

apresenta altas taxas de sedimentação, que mantém os metais fortemente ligados sob a forma não disponível para incorporação biológica (MELO, 2002; WU, et al, 2013).

Os manguezais maranhenses compreendem aproximadamente 45% de manguezal do território brasileiro (IMESC, 2011). Esse ambiente é uma região intensamente recortada, com o desenvolvimento de planos inundáveis arenosos e principalmente argilosos, cobertos por mangues, tendo a *Rhizophora mangle* como espécie dominante. Sua morfologia é dominada por um conjunto de braços e canais, cuja origem está relacionada com as características da maré no exterior e dentro do estuário, bem como pela natureza do material mobilizado pelas correntes de marés (MENDES FILHO, 2009; IMESC, 2011).

3.3 BIOGEOQUÍMICA DE NUTRIENTES INORGÂNICOS EM ESTUÁRIOS

Os ecossistemas estuarinos são considerados ambientes ricos em nutrientes, devido à alta produtividade primária que conduz uma relação direta dos nutrientes fornecidos pelas fontes naturais (lixiviação, fluxo de águas de rios, intemperismo) e, em regiões com atividades antropogênicas, devido aos esgotos domésticos, resíduos agrícolas, industriais. Nesse sistema o fósforo é o principal nutriente (SILVA et al, 2010; PAULA FILHO, DE MOURA e MARINS, 2012).

3.3.1 Fósforo e eutrofização

O fósforo é um elemento que ocorre em ambientes da superfície terrestre, principalmente na forma de ortofosfato, sendo um nutriente essencial e imprescindível para a síntese orgânica no ambiente marinho (BARCELLOS, 2005).

Nas últimas décadas, o acelerado crescimento dos centros urbano-industriais tem proporcionado um aumento substancial no aporte de cargas poluentes aos ecossistemas aquáticos costeiros, como lagos, lagoas e estuários (CHAPMAN et al, 2003; BOWES, HOUSE e HODGKINSON, 2003), que são relevantes para a manutenção de várias espécies de plantas e animais.

No Maranhão, não é diferente, visto que os efeitos deletérios provocados pelas ações antrópicas e naturais desenvolvem um importante processo de eutrofização, incluindo alterações indesejáveis nas características físicas, químicas e

biológicas do sistema estuarino (CHAPRA, 1997). Conseqüentemente, isto proporciona um aumento na quantidade de plantas aquáticas, na turbidez, diminuição na penetração de luz, alteração do pH, bem como, aumento na carga orgânica e redução da concentração de oxigênio dissolvido, podendo comprometer os usos múltiplos desses sistemas (CHAPRA, 1997, CAMARGO et al, 2009; DITTRICH et al, 2013; DITTRICH e KATSEV, 2013)

Por conseguinte, os nutrientes majoritários para o crescimento do fitoplâncton e macrófitas aquáticas são o carbono, o nitrogênio e o fósforo. Contudo, o carbono e o nitrogênio não são, em geral, limitantes do crescimento da vegetação aquática, uma vez que ambos poderão ser assimilados pela atmosfera (AZEVEDO, FEITOSA e KOENING, 2008; SILVA et al, 2010; WU et al, 2013).

Desse modo, na maioria dos casos, o fósforo é o nutriente limitante para o crescimento da vegetação em lagos, rios e ecossistemas estuarinos, uma vez que não possui um componente gasoso que viabilize sua introdução no corpo aquático (CHAPMAN et al, 2003; DITTRICH e KATSEV, 2013).

Por outro lado, o fósforo é naturalmente escasso em sistemas aquáticos graças a sua imobilização pela matéria orgânica e partículas do solo, características que dificultam seu transporte pela água de drenagem, tornando-se indisponível para a coluna de água e conseqüentemente para as plantas (CHAPMAN et al, 2003).

As pequenas quantidades de fósforo encontradas em lagos, rios e sistemas estuarinos provêm de minerais e depósitos naturais, que através do intemperismo, da erosão, da lixiviação e da mineração, são transportados até esses sistemas aquáticos (ZHANG et al, 2013).

A maior parte do aporte de fósforo nesses ecossistemas são de origem terrestre, ligados química ou fisicamente à matéria orgânica e partículas de minerais (CHAPMAN et al, 2003), enquanto as fontes atmosféricas, ou seja, a deposição seca e úmida, não são, em geral, fontes significativas desse nutriente.

O desmatamento, a erosão, o despejo de esgoto *in natura* são atividades antrópicas que aumentam a concentração deste nutriente nos corpos aquáticos e conseqüentemente no sedimento (CHAPMAN et al, 2003).

O enriquecimento dos corpos aquáticos com nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, conduz os sistemas aquáticos ao estado de eutrofização. A eutrofização é um processo natural na ordem de sucessão ecológica de

ecossistemas aquáticos, como consequência da interação biogeoquímica desse com o meio terrestre circunvizinho, uma vez que existe um fluxo constante de matéria e energia entre ambos.

A eutrofização manifesta-se por um aumento na produtividade biológica do ecossistema levando a um desequilíbrio entre produção e consumo de biomassa. O excesso de biomassa vegetal tem sérias consequências limnológicas, como as citadas acima, entre elas há também o aumento da demanda bioquímica de oxigênio, o empobrecimento da biodiversidade (ESTEVES, 1988; SCILLA, ASAEDA, KALIBBALA, 2009) e redução da profundidade dos sistemas aquáticos.

Naturalmente, a eutrofização é um processo muito demorado, todavia, as atividades humanas podem acelerá-lo mediante o aporte de nutrientes, desenvolvendo-se o que se chama de eutrofização artificial (WU et al, 2013). A eutrofização artificial ocorre devido ao aporte de nutriente de fontes antrópicas que podem ser pontuais ou difusas. A primeira é constituída por esgotos urbanos e industriais; a última é formada por atividades agrícolas, principalmente pelo uso de fertilizantes e dejetos da pecuária. Assim, em sedimentos e águas naturais, o fósforo existe sob a forma de fosfato, os quais se dividem em: ortofosfato, polifosfatos e fosfatos orgânicos (SILVA et al, 2010).

O fósforo orgânico compõe as biomoléculas dos organismos vivos e mortos que podem agregar-se às partículas ou permanecerem dissolvidos na coluna d'água (BOWES, HOUSE e HODGKINSON, 2003). O fosfato inorgânico, por sua vez, pode ser encontrado sob as formas de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , as quais são conhecidas como fósforo dissolvido reativo, pois são prontamente assimiláveis pelas plantas.

Em sedimento de mangue, o fósforo é sobre tudo encontrado nas formas monovalente (HPO_4^{2-}) e bivalente (H_2PO_4^-) com pH acima de 5 (ANDRADE, 2010). Os polifosfatos, muito usados em detergentes, apesar de serem inorgânicos, não são prontamente disponíveis para as plantas, mas podem com o tempo, sofrerem hidrólise e se transformarem em fósforo dissolvido reativo.

O fósforo inorgânico também pode ser encontrado na forma particulada, precipitado com o ferro ou adsorvido em partículas minerais (BOWES, HOUSE e HODGKINSON, 2003; SOARES, 2003).

3.3.2 Comportamento do fósforo no sedimento

3.3.2.1 Mecanismo de retenção e liberação de fósforo no sedimento

Grande parte dos solos brasileiros é intemperizado e vários são os atributos que podem influenciar a adsorção de fósforo, sendo os principais: o tipo e teor de argila, de coloides amorfos e de matéria orgânica (PELLEGRINI, 2005; LI et al, 2013; LIANG, WANG e JIAO, 2013). Em se tratando de matéria orgânica o papel desempenhado é ambivalente, já que ela tanto pode adsorver o fósforo como também bloquear os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio (SANYAL e DE DATTA, 1991).

A transferência de P da solução para a fase sólida (Figura 1), na qual este elemento está mais estável é intensa por meio do processo de adsorção química ou específica com óxidos de Fe e Al, em que os grupos OH^- e $(-\text{OH})_2$ ligados monocordenadamente ao metal (Fe ou Al) são trocados pelo fosfato (PELLEGRINI, 2005, HE et al, 2013).

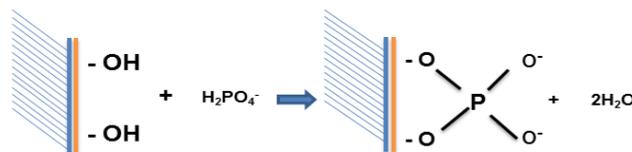


Figura 1 - Reação de transferência de fósforo da solução para a fase sólida

De acordo com Schwertmann e Taylor (1989), os óxidos de Fe são os coloides inorgânicos mais eficazes na adsorção do fósforo, pois a atração dos prótons pelo oxigênio do grupo funcional é muito forte, facilitando o processo de troca de ligantes.

A liberação do íon fosfato do sedimento depende do estado de oxidação do ferro $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Os íons de Fe^{3+} podem formar hidróxidos insolúveis que possuem grande capacidade de imobilizar íons fosfatos, enquanto os íons Fe^{2+} não formam hidróxidos insolúveis e permanecem em solução. No segundo caso o ferro pode combinar-se com enxofre para formar sulfetos de ferro (FeS) através de uma oxidação, progredindo para pirita (FeS_2). A redução é um processo oposto ao da oxidação e ocorre em ambientes subaquosos anaeróbicos, isto é, pobres ou praticamente isentos de oxigênio. Com a disponibilidade de Fe^{+2} no meio aquático

ocorre conseqüentemente a liberaçãõ de fosfato que antes se encontrava ligado ao óxido-hidróxido de ferro (COLLINS et al, 2013 ; JORDANOVA et al, 2013).

Assim, para lagos em que predominam condições aeróbicas e pH neutro ou levemente ácido, grande parte dos íons ferro presentes está na forma oxidada e insolúvel, podendo absorver espécies fosfatadas (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) em sua superfície, precipitando-o no sedimento (ESTEVES, 1988).

O manganês apresenta comportamento similar ao do Fe referente à disponibilidade de fósforo coluna d'água/sedimento que formam precipitados solúveis oriundos de cátions bivalentes (Mn^{2+}). Os íons metálicos, em suas formas oxidadas, se caracterizam por baixa solubilidade e formam precipitados ou complexos que apresentam forte capacidade de adsorver espécies fosfatadas: HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- (PELLEGRINI, 2005; SANTOS, 2010; FANG et al, 2013).

A retençãõ de nutrientes em ecossistemas aquáticos se inicia com a deposiçãõ de compostos em forma de partículas no sedimento (BOERS et al.,1998). A composiçãõ mineral do meio influi fortemente na capacidade dos sedimentos de absorver e reter o fosfato. A presença de íons ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos, carbonatos, além do pH e das condições de oxi-reduçãõ no meio, interferem na precipitaçãõ e imobilizaçãõ dos fosfatos no ambiente aquático. Os íons do elemento ferro exercem o papel mais importante. A açãõ dos íons de ferro depende do seu estado de oxidaçãõ, que depende da concentraçãõ de oxigênio e do pH do meio (RIVERA, 2003).

Segundo Melo e Alleoni (2009) as condições de pH normalmente verificadas em águas naturais se situam em torno da neutralidade e tendem a ser ligeiramente ácidas, favorecendo a formaçãõ de complexos entre PO_4^{3-} e Fe^{3+} ou Al^{3+} . Estes mesmos autores consideram que a precipitaçãõ de PO_4^{3-} de Fe^{3+} e Al^{3+} e a adsorçãõ de PO_4^{3-} em polifosfatos em óxidos e hidróxidos provavelmente constituem os principais mecanismos responsáveis pela retençãõ de fósforo nos sedimentos.

A liberaçãõ do íon fosfato para a coluna d'água ocorre mais facilmente em condições de baixas concentrações de oxigênio e, sobretudo em anaerobiose, condiçãõ esta, observada frequentemente em valores de potencial de oxi-reduçãõ muito negativos. Estas características sãõ frequentemente encontradas na parte inferior da coluna d'água, especialmente quando esta se encontra estratificada

termicamente e o íon ferro encontra-se na forma reduzida (Fe^{2+} , ferroso). Nestas condições não ocorre precipitação de fosfato pelo ferro permanecendo, portanto, solúvel (RIVERA, 2003; COLLINS et al, 2013 ; PEDRO, KIMBERLEY e FERNANDO, 2013).

A concentração de oxigênio da água de contato (água sobre o sedimento) influencia diretamente o ciclo do fósforo no sedimento. Desta forma, zona mais fria na região inferior do lago aeróbio, o fosfato seria precipitado, enquanto que em anaeróbio este seria liberado para a coluna d'água (RIVERA, 2003; SCHENATO, 2009).

Por outro lado, o sedimento pode atuar como uma fonte de fósforo, disponibilizando para coluna d'água um estoque deste nutriente anteriormente imobilizado. Variáveis como pH, potencial redox e concentração de ferro e alumínio são importantes no comportamento do sedimento como fonte ou sumidouro do nutriente (BARCELLOS, 2005).

3.3.2.2 Influência do pH na disponibilidade do fósforo

Os valores de pH variam muito de um ambiente para outro, pois rios ou lagos que recebem grande quantidade de matéria orgânica geralmente apresentam-se ácidos. Já os que possuem carbonatos ou bicarbonatos dissolvidos em suas águas são ligeiramente alcalinos. Naturalmente, nesses casos, o pH reflete o tipo de solo pelo qual a água percorre, por exemplo, em regiões de solos ácidos, os corpos d'água geralmente têm pH abaixo de 7. Para ambientes aquáticos presentes em locais que tenham, por exemplo, boa quantidade de carbonato de cálcio em sua composição, apresenta-se alcalino ou ligeiramente alcalino. Geralmente, um pH muito ácido ou muito alcalino está associado à presença de despejos industriais em corpos aquáticos (LIMA, 2010).

No entanto, as comunidades aquáticas podem interferir no valor de pH. O alto valor de pH na coluna d'água é gerado na atividade fotossintética, retirando-se o CO_2 do meio, alterando o equilíbrio $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, que controla o pH, resultando valores de pH mais altos, em torno de 10 ou acima, dependendo, evidentemente do nível trófico, época do ano e outros fatores. Em ambientes de pH elevado, o cálcio pode ter papel mais importante que o ferro, alumínio e manganês. Neste caso o íon

fosfato é precipitado como fosfato de cálcio ou adsorvido a cristais de carbonato de cálcio (RIVERA, 2003).

A ciclagem do fósforo, como também todos os elementos são fortemente influenciadas pelo pH, como podemos ver na Figura 2.

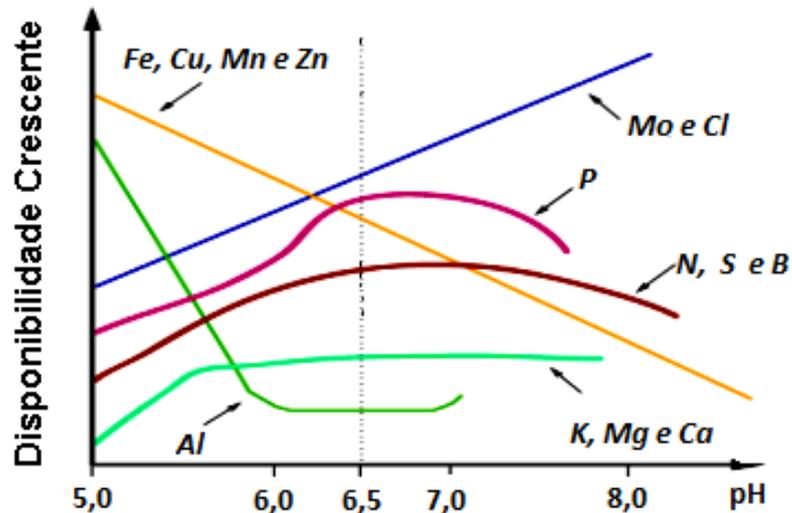


Figura 2 - Relação entre pH do solo e disponibilidade de vários elementos
Fonte: MELO E ALLEONI, 2009.

3.3.2.3 Fracionamento do fósforo

O fósforo pode ser encontrado no sedimento sob várias formas, o que determina sua dinâmica na interface água/sedimento. Estas espécies podem ser agrupadas em frações que se distribuem no sedimento modificando sua importância ambiental (ANDRADE, 2010; SOUZA, 2012; KANGUR et al, 2013).

O fracionamento do fósforo em sedimento é definido operacionalmente e tem como foco a eutrofização dos corpos aquáticos. Na Tabela 1 está resumido o significado geral das diferentes frações do fósforo encontrado em sedimentos, bem como a forma de fósforo lábil ou disponível que pode ser associadas por duas formas de fósforo disponível, fração de fósforo orgânico e fração de fósforo inorgânica não apatítica. Por outro lado, o estoque total de fósforo num determinado sedimento não responde diretamente pela capacidade do mesmo apresentar risco ambiental, pois existe fração, como o fósforo apatítico, que é relativamente estável e, portanto, indisponível para a coluna d'água onde poderia contribuir para geração

de biomassa (PARDO, RAURET e LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2003; BACON, DAVIDSON, 2008).

Tabela 1 - Significado dos diferentes frações do fósforo no sedimento

Fração de Fósforo	Significado
Fósforo Total (PT)	Indica o estoque de fósforo
Fósforo Inorgânico Não-Apatítico (PINA)	Fração de fósforo disponível na ausência de oxigênio
Fósforo Apatítico (PA)	Fração de Fósforo realmente estável e inerte
Fósforo Orgânico (PO)	Fração disponível (velocidade lenta)
Fósforo Residual	Fração não disponível em condições do ambiente
Fósforo Lábil	
Fósforo Disponível ou lábil	Fração de fósforo Orgânico + Fração de fósforo Não-apatítico

3.3.3 Mineralogia de sedimento de mangue

Ambientes estuarinos apresentam duas possíveis origens para os argilominerais que compõem suas sequências sedimentares: a primeira é a detrital, correspondente a 90% da composição sedimentar, onde há misturas de sedimentos marinhos, depositados nas áreas baixas, que sofre influências das correntes de maré, como também de sedimentos continentais lixiviados pela ação hídrica e/ou eólica (MELO e ALLEONI, 2009). A segunda corresponde aos minerais eutigênicos, os quais podem se precipitar a partir dos íons presentes em altas concentrações na solução ou da transformação de minerais precursores (MELO e ALLEONI, 2009). Contudo, os manguezais, geoquimicamente, podem ser enquadrados como ambientes halomórficos, caracterizados por altas concentrações iônicas em solução e pH maiores ou iguais a 5,0, o que favorece a via de evolução geoquímica salinólítica. Contudo, permanece grande quantidade de íons básicos em solução favorecendo a consequente precipitação de filossilicatos 2:1 (MELO e ALLEONI, 2009; ANDRADE, 2010).

A composição mineralógica de sedimento de mangue apresenta, com frequência, a seguinte sequência na fração argila: esmectita (montmorilonita), caulinita, mica (ilita) e calcita. Além da presença de quartzo, halita, pirita e jarosita, sendo a última encontrada nas condições de melhor drenagem (MELO e ALLEONI, 2009; ANDRADE, 2010).

Pode-se encontrar também com grande frequência o mineral de ferro, pirita (FeS_2) em função de sua estabilidade termodinâmica no ambiente sulfato-redutor nos quais se desenvolvem solos de manguezais, bem como a goethita (FeOOH), especialmente, em sedimentos continentais recentes e nas regiões superficiais (MELO e ALLEONI, 2009; ANDRADE, 2010; GREENWOOD, 2013).

3.4 MÉTODOS FÍSICOS DE ANÁLISE

3.4.1 Granulometria dos sedimentos

Os sedimentos, na fase sólida, são constituídos de partículas de diferentes tamanhos em proporções. A determinação do tamanho dessas partículas em percentual permite a obtenção de uma distribuição de partícula de sedimento, as quais são chamadas de distribuição granulométrica.

No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1995) classifica as frações segundo os diâmetros das referidas partículas, como segue:

- a) Areia – partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm.
- b) Silte – É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.
- c) Argila – solo de graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm.

3.4.2 Análise de difração de raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica que fornece informações amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes nos solos e sedimentos, especificamente em argilas, como também, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida, muito versátil e robusta, mas apresenta limitações de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente (HAMMOND, 2009; MELO e ALLEONI, 2009).

De modo geral, a difração de raios-X por cristais é um fenômeno importante porque pode ser usada para descobrir quais são as posições relativas dos átomos num sólido. Assim, os resultados dos estudos de difração de raios-X

contribuem para o nosso entendimento geral da estrutura molecular e de como esta se relaciona com as propriedades químicas e físicas (HAMMOND, 2009).

O fenômeno da difração de raios-X, em geral, se caracteriza quando os raios-X ao atingirem a superfície de um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua como centro de emissão de raios-X (HAMMOND, 2009).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina (Figura 3), apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos (HAMMOND, 2009; MELO e ALLEONI, 2009).

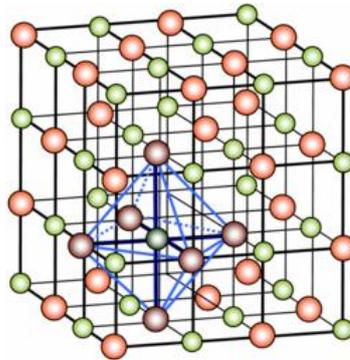


Figura 3 - Estrutura cristalina do cristal de sal (NaCl)
Fonte: HAMMOND,2009.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que a difração de raios-X (interferência construtiva ou numa mesma fase) irá depender da diferença de caminho percorrido pelos raios-X e o caminho de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (Figura 4), equação 01, (HAMMOND, 2009; MELO e ALLEONI, 2009).

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Equação (01).}$$

Onde:

n = número inteiro (ordem de difração);

λ = Comprimento de onda de radiação incidente;

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller da estrutura cristalina);

θ = ângulos incidentes de raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

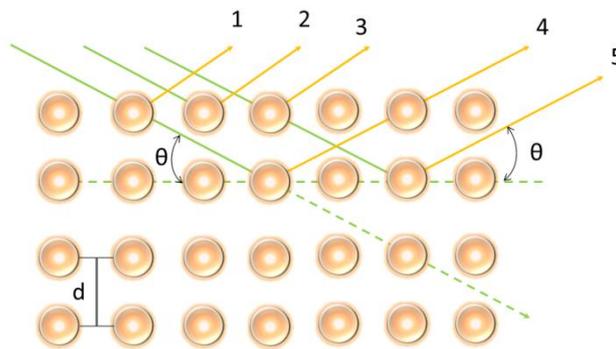


Figura 4 - Fenômeno da difração de raios-X
Fonte: HAMMOND,2009.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam distintas para os diversos planos cristalinos, conforme ilustra a Figura 4.

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS EM QUÍMICA DO SEDIMENTO

3.5.1 Espectrometria de absorção de luz ultravioleta visível (UV-vis)

A espectrometria de absorção de luz na região UV (200 – 400 nm) e visível (400 – 800 nm) constitui um método útil para caracterização de substâncias. A região visível do espectro (400 – 800 nm) compreende energias entre 36 – 72 kcal.mol⁻¹, enquanto na região UV (200 – 400 nm) esta energia atinge 143 kcal.mol⁻¹. Tais valores energéticos são suficientes para promover transições de elétrons para orbitais de maior energia (MELO e ALLEONI, 2009).

Segundo a lei de Lambert, a fração de radiação absorvida pela amostra depende da intensidade da radiação incidente em sistemas de baixa intensidade

incidente. Enquanto a lei de Beer estabelece que a quantidade de radiação absorvida pela amostra é proporcional à quantidade de moléculas absorvedoras presentes em baixas concentrações (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2001; MELO e ALLEONI, 2009). Assim, quando essas condições são satisfeitas, a relação entre a intensidade de luz incidente e transmitida por uma amostra é dada pela conhecida Lei de Lambert-Beer, equação 02 (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2001; MELO e ALLEONI, 2009).

$$I(\lambda)/I_0(\lambda) = 10^{-(\sigma_\lambda + \epsilon_\lambda C)L} \quad \text{Equação (02)}$$

Em que σ_λ é o coeficiente de atenuação da radiação incidente, que representa efeitos de espalhamento da amostra; ϵ_λ é o coeficiente de extinção molar, que depende da natureza química da amostra analisada; C é a concentração da amostra e L é o caminho óptico seguido pela radiação (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2001; MELO e ALLEONI, 2009).

3.5.2 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

Basicamente a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP OES) consiste na utilização do plasma para atomização dos elementos a serem analisados. No plasma, as amostras transportadas em forma de aerossol sofrem dessolvatação, vaporização, dissociação e ionização, com emissão de luz. No espectrômetro de emissão, a luz é emitida e filtrada e as intensidades luminosas são medidas, por serem proporcionais às concentrações dos elementos contidos na amostra (MELO e ALLEONI, 2009).

De maneira geral, os equipamentos de ICP OES consistem de:

- a) Sistema de introdução de amostra;
- b) Sistema ICP ligado ao gerador de radiofrequência;
- c) Sistema de gases, geralmente gás argônio;
- d) Sistema óptico de detecção;
- e) Sistema computacional, com programa para controle operacional do equipamento e dos dados gerados (MELO E ALLEONI, 2009).

A técnica possui uma grande capacidade de análises multielementares em diversos tipos de amostras o que lhe garante amplo uso em diversos setores. Por exemplo, o ICP OES tem também grande aplicabilidade em análises na área agrônômica, bem como seus usos nas áreas de indústria petrolífera, metalúrgica, mineradora, agrícola, alimentícia, de fertilizantes e em boa parte dos laboratórios de prestação de serviço para análise química de rotina e dos de pesquisa e ensino.

A principal preocupação que se deve ter com a técnica de ICP OES é evitar possíveis interferências espectrais e de matriz, que pode ocorrer e causar graves erros se não forem tomadas medidas de correção. As vantagens são a capacidade de análise multielementar, facilidades de analisar as mais diversas matrizes e amostras com concentração relativamente alta de sais totais dissolvidos (MELO e ALLEONI, 2009).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é um estuário localizado ao sudeste da ilha do Maranhão. O estuário do Rio Tibiri está inserido em uma área de aproximadamente 140 km² de manguezal. A Figura 5 ilustra uma boa perspectiva da desse estuário, entre as coordenadas geográficas: (02° 35'; 02° 43') de latitude sul e (44° 10'; 44 18') de longitude a oeste de Greenwich (IMESC, 2011).

Limita-se a leste com a bacia do Rio Tijupá e a bacia do Rio Jeniparana, a oeste com o Distrito Industrial de São Luís, ao norte com aeroporto Marechal Cunha Machado, ao sul o Rio Tibiri deságua na baía de São José e sofre invasão expressiva de águas salinas do Oceano Atlântico, cujas amplitudes médias das marés chegam a seis metros. (SILVA, 2001; BEZERRA, 2011).

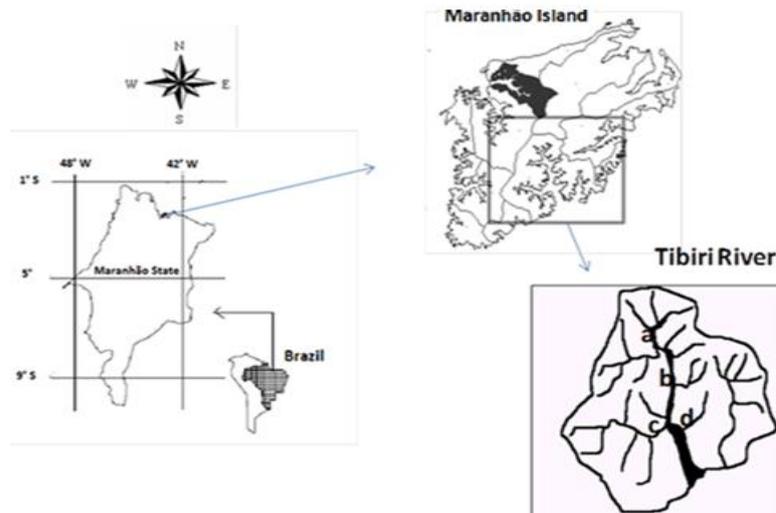


Figura 5 - Localização geográfica da bacia do Tibiri. Os pontos de coleta Nascente (a); Afluente (b); Ribeira (c) e Tajaçoaba (d)

O Rio Tibiri tem importantes vegetações de manguezais, as espécies predominantes são: *Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaveriana* (IMESC, 2011). Áreas de manguezais são berçário e terreno fértil para várias espécies comercialmente importantes da fauna marinha. Estas áreas são ricas em espécies marinhas, tais como crustáceos, bem

como em atividades de pesca comercial e de subsistência (MENDES FILHO, 2009; IMESC, 2011).

O Estado do Maranhão tem aproximadamente 45% do manguezal brasileiro (IMESC, 2011). Vários impactos ambientais, devido à urbanização têm sido apontados nesta bacia, tais como a eliminação de esgoto, desmatamento, extração de argila, presença de um distrito industrial municipal, um aterro sanitário municipal e uma população ribeirinha estimada em torno de 47.938 pessoas, as quais contribuem com rejeitos que contêm fósforo (IMESC, 2011).

No estuário do Rio Tibiri, atividades como a pesca do camarão, irrigação e atividades de lazer ainda são comuns. O afluente denominado Sabino destaca-se pela presença do aterro municipal da cidade de São Luís em sua bacia, o que representa um elevado risco de contaminação do solo, águas subterrâneas e superficiais (ALCÂNTARA, et al, 2004).

Foi possível verificar que nas margens do Rio Tibiri, não há um planejamento urbano adequado. O que se observa, é uma desordenada expansão urbana, além de outros impactos ambientais negativos, como por exemplo, distrito industrial e o aterro da Ribeira. O aterro da Ribeira, por sua vez, ocupa uma área aproximada de 60 hectares, mas como ele foi realizado e está sendo desenvolvido sem nenhum planejamento, ele pode alcançar toda a área de floresta e manguezal de quase 1600 hectares se não for tomada nenhuma medida de proteção (ALCÂNTARA, et al, 2004; IMESC, 2011).

4.2 COLETA DOS SEDIMENTOS

As amostras de sedimento foram coletadas ao longo do leito do rio, conforme ilustra a Figura 5. O primeiro ponto (letra a) corresponde à área próxima a nascente do rio (Nascente). O segundo ponto de amostragem (letra b) refere-se à posição intermediária em que o Rio Tibiri já recebeu descarga de água de seus efluentes pequenos (Afluentes). O terceiro ponto (letra c) indica o lugar onde o Rio Tibiri recebe água de córrego Sabino (Ribeira). O último ponto (letra d) corresponde à área localizada após a confluência com o Sabino (Tajaçoaba).

As amostras de sedimentos de superfície foram coletadas em novembro de 2011. A coleta foi realizada utilizando uma draga de aço inoxidável do tipo

Ekman, específica para sedimentos. Em seguida, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos previamente limpos, identificados e embalados em caixas térmicas com gelo e, finalmente enviadas ao laboratório de análise no Departamento de Química do IFMA/Campus Monte Castelo. No mesmo dia, as amostras de sedimentos foram posta para secar em estufa à 40 °C por 72 h. As amostras secas forma desagregadas em almofariz com auxílio de pistilo de porcelana para obtenção de pó fino. Parte do sedimento foi peneirada (malha < 60 µm) para fracionamento do fósforo.

4.3 PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO DO FÓSFORO

O fracionamento do fósforo ocorre mediante extrações químicas sequenciais de acordo com o protocolo empregado pela comissão europeia (*Standards, Measurements and Testing Programme, SMT*) (PARDO, RAURET e LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2003), conforme Figura 6.

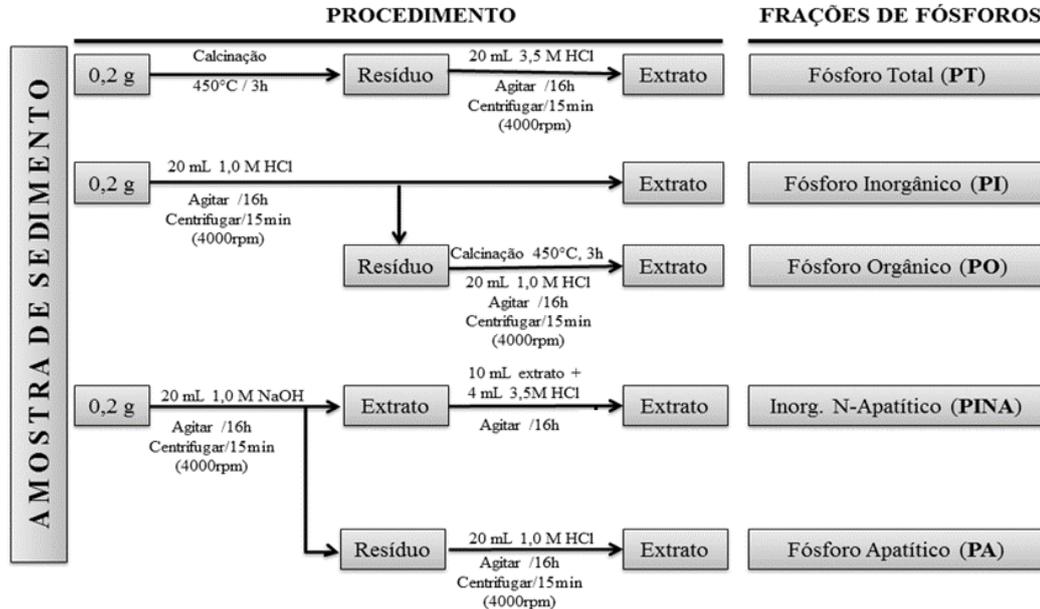


Figura 6 - Fluxograma referente à determinação das frações de Fósforo em sedimento segundo o protocolo empregado pela comissão europeia (*SMT - Standards, Measurements and Testing Programme*)

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO

4.4.1 Análise granulométrica

A determinação da granulometria das amostras de sedimento foi feita pela técnica do peneiramento, conforme metodologia proposta pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1995; CAMARGO, 2009). A parte fina (silte e argila) foi obtida através do processo de sedimentação (pipetagem), no qual se determinou a quantidade da fração fina com o auxílio da velocidade de sedimentação.

Em uma proveta graduada de 1 L, adicionou-se 25 g de sedimento na solução defloculante (oxalato de sódio $0,67 \text{ g.L}^{-1}$), na sequência, agitou-se a mistura até total dissolução. Em seguida, aferiram-se as frações conforme método da pipetagem (ABNT, 1995; CAMARGO, 2009).

4.4.2 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

O pH da solução do sedimento de mangue foi obtida através da técnica eletrométrica de imersão de eletrodo em suspensão de sedimento em água na proporção de 1:2,5 (m/v) (ABNT, 1995). Foi utilizado um aparelho pH metro com eletrodo combinado de marca Tec-3MP e solução tampão pH 4,0 e 7,0.

4.4.3 Determinação de fósforo e metais

A determinação das frações de fósforo em todos os extratos foi realizada utilizando-se o método de azul de molibdênio proposto por Murphy e Riley (1962), tal como modificada por Watanabe e Olsen (1965). As medidas de absorvância foram realizadas através de um espectrofotômetro de absorção molecular de marca Varian, modelo Cary 50, na região visível a 885 nm, utilizando cubeta de 1 cm (QUEVAUVILLER, 1999; KHODADOUST, 2013).

Para construção curva de calibração, utilizou-se solução estoque de KH_2PO_4 (padrão de fósforo) de 10 mg. L^{-1} e soluções padrões estoques de metais majoritários com certificado de origem da marca SpecSol (Al, Fe, Mn, Mg e Ca) de 1000 mg. L^{-1} cada. Os coeficientes de correlação lineares das curvas de calibração,

bem como as equações lineares obtidas pelo método dos mínimos quadrados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Curvas de calibração externa, utilizadas com padrões de fosfato e metais majoritários

Padrões	Equação da reta de calibração	Coefficiente de correlação (R)
(PO ₄ ³⁻) ^a	$y = 4,19x + 0,13$	0,984
(Al) ^b	$y = 11,89x + 1,49^*$	0,999
(Ca) ^b	$y = 944,22x + 104,48^*$	0,997
(Fe) ^b	$y = 339,81x + 79,67$	0,997
(Mg) ^b	$y = 84,26x + 14,65^*$	0,998
(Mn) ^b	$y = 16,89x + 0,77^*$	0,999

^a determinação por espectrofotômetro, ^b determinação por ICP OES, ^R coeficiente de correlação, * fator f=1/1000.

A determinação dos metais Al, Ca, Fe, Mg e Mn foi feita pelas técnicas de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Varian 720 ES da UEMA (Universidade Estadual do Maranhão), cujos comprimentos de ondas selecionados para os metais foram Al ($\lambda = 396,15$ nm), Ca ($\lambda = 317,93$ nm), Fe ($\lambda = 238,2$ nm), Mg ($\lambda = 285,21$ nm), Mn ($\lambda = 279,5$ nm).

A escolha da técnica foi em função de seus limites de detecção, de acordo com os padrões de qualidade de sedimento recomendados pela legislação ambiental (BRASIL, 2013). Os passos de extração em cada lote foram acompanhados por um ensaio em branco (todos os reagentes exceto os sedimentos). A precisão da extração foi avaliada através de medições em triplicado para cada passo de extração, incluindo todas as amostras de sedimentos.

Todas as vidrarias foram descontaminadas em banho de HNO₃ a 30 % durante 72 h, e subsequentemente lavadas com água deionizada em sistema Milli-Q ultrapura. Todos os reagentes foram de grau ou qualidade analítico (Merck®) e outros com certificado de origem da marca SpecSol.

4.4.4 Análise de difração de raios-X

O objetivo do uso da técnica de difração de raios-X foi identificar a presença de argilominerais na matriz formada pelos sedimentos superficiais do Rio Tibiri. Os ensaios de difração de raios-X foram realizados através difratômetro XPERT-PRO modelo PW 3064, com anodo de cobre (Cu $\alpha_1 = 1,54056$ Å) ajustado a

45 kV e 40 mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2 graus/min, Os registros foram realizados no intervalo entre $2\theta = 5^\circ$ a 75° em 20 s. Para a caracterização da amostra total, utilizou-se o método do pó (HAMMOND, 2009).

A técnica das lâminas (glicolagem/aquecimento) método “pipette-on-glass” (HAMMOND, 2009) foi utilizada para a identificação de argilominerais expansivos na fração argila, pois na caracterização da amostra total foi observado, nos difratogramas de raios-X, picos de quartzo mascarando a identificação de outros picos de argilominerais. Assim, as amostras foram preparadas mediante concentração da fração fina pelo método de decantação, usando a glicolação e aquecimento para separar caulinita, montmorilonita e illita (ALBERS, 2005).

Depois de submeter às amostras de sedimento a uma peneira de malhas $< 63 \mu\text{m}$, pesou-se 200 g da fração fina de sedimento (silte + argila), completou-se o volume em balão de 10 mL com água destilada e desagregou-se no aparelho de ultrason, em seguida, pipetou-se a solução sobre uma lâmina de vidro (lâmina orientada) e deixou-se secar por 24 h.

Após a leitura no aparelho de raios-X, submeteram-se as lâminas orientadas a uma atmosfera de etileno-glicol por 24 h. Depois da leitura das lâminas glicoladas, levou-se essas mesmas lâminas a aquecimento de 510°C no forno mufla por 2 h. Posteriormente, leram-se as lâminas denominando-as de lâminas aquecidas.

A técnica de expansão basal (glicolação) e/ou retração basal (aquecimento) é uma técnica relevante na identificação de grupos dos argilominerais, em solos e sedimentos, tais como caulinita, montmorilonita, illita, vermiculita entre outros.

A glicolação (tratamento no qual a amostra é submetida à atmosfera de etilenoglicol em sistema fechado por 24 h) visou determinar os argilominerais expansivos, enquanto o tratamento térmico feito em mufla durante 2 h, a temperatura de 510°C , foi para detectar a presença de argilominerais sensíveis ao aquecimento (ALBERS, 2005). Para identificação dos argilominerais utilizou-se o programa High Score Plus com Banco de dados, BD/2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE SEDIMENTOS DE MANGUE

Os dados da Tabela 3 mostram a análise da composição granulométrica do sedimento superficial do Rio Tibiri. Infere-se que a fração de sedimento fino (silte+argila) é praticamente 100 %. A fração silte foi que mais se destacou com uma variação percentual de 61 % no ponto de coleta (c), 59 % no ponto (d), 60 % no ponto (b) e 64 % no a, enquanto que na fração argilosa não ocorreu uma diferenciação considerável, ficando em torno de 40 % nos pontos (b) e (d), respectivamente, veja Figura 5. Os pontos (a) e (c) foram os que se destacaram na razão silte/argila com valores de 1,78 e 1,61 respectivamente, correspondentes à textura franco argilo siltoso. Por sua vez, os menores valores encontrados foram 1,48 e 1,50 para os pontos (d) e (b), nesta ordem, correspondentes a textura argila siltosa.

Além disso, não foram encontrados teores de sedimentos grossos (areia grossa). Porém, encontrou-se 1 % de areia fina, nos respectivos pontos, (c) e (d).

Tabela 3 - Granulometria do sedimento no rio Tibiri

Pontos de Coleta*	Composição Granulométrica				Silte/Argi	Textura
	Areia grossa (2 - 0,2) m	Areia fina (0,02 - 0,05) m	Silte (0,05 - 0,002) m	Argila (< 0,002) m		
(a)	0 %	1 %	61 %	38 %	1,61	Franco argilo siltoso
(b)	0 %	1 %	59 %	40 %	1,48	Argila siltosa
(c)	0 %	0 %	60 %	40 %	1,50	Argila siltosa
(d)	0 %	0 %	64 %	36 %	1,78	Franco argilo siltoso

* Veja Figura 5.

Segundo Förstner (1981), Soares (2003) e Gaspar (2013) o uso de frações de grãos < 63 µm, apresentam várias vantagens: os compostos que contêm fósforos, bem como os metais traços estão principalmente ligados ao silte e à argila; e estas frações têm sido usadas por outros autores em estudos de contaminações por compostos que contêm fósforos e metais traços. Tais frações podem ser obtidas por peneiramento a seco ou úmido (HÜBNER; ASTIN; HERBERT, 2009;). O peneiramento a seco é o mais adequado a ser empregado em diferentes amostras de sedimento, levando-se em conta os compostos orgânicos voláteis.

5.2 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH) DO SEDIMENTO DE MANGUE DO RIO TIBIRI

O pH determina a distribuição das espécies de fósforo em solução, bem como controla a solubilidade e a formação de complexos. O pH do sedimento de mangue do Rio Tibiri variou entre 7,8 e 7,9, sendo que nos pontos Nascente e Afluentes foram concordantes a 7,8, enquanto que nos pontos Ribeira e Tajaçoaba foram similares a 7,9, sendo que o pH médio corresponde a 7,85.

Em sedimentos, minerais como a variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e strengita ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são minerais que controlam a solubilidade de fosfatos. Portanto, a solubilidade dos fosfatos depende, especialmente, das concentrações de Fe^{3+} e Al^{3+} , as quais, por sua vez, dependem da solubilidade dos aluminossilicatos e óxidos de Al e Fe. Deste modo, equilíbrios variscita-caulinita e strengita-goethita devem ser considerados no estudo da solubilidade do fosfato. O aumento do pH sobre estes minerais e equilíbrios favorece a dissolução dos minerais fosfatados.

Em pH mais alcalino, todavia, o aumento da concentração das hidroxilas permite que as mesmas possam competir com fosfato pelos sítios dos argilominerais, diminuindo a capacidade de adsorção deste ânion. Logo, os valores pH mais próximos da neutralidade são mais favoráveis à retenção do fósforo (MELO e ALLEONI, 2009).

5.3 DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTOS DE FÓSFORO

A determinação de fósforo total foi realizada na fração granulométrica < 63 μm e as concentrações finais foram expressas em sedimento seco bruto, onde foi utilizado o protocolo empregado pela Comissão Europeia (*Standards, Measurements and Testing Programme, SMT*) (PARDO, RAURET e LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2003; TESTA et al, 2013).

5.3.1 Distribuição espacial de fósforo total (PT)

A distribuição espacial do fósforo total nos sedimentos na fração silte argila (< 63 μm) do Rio Tibiri está apresentada na Figura 7. As maiores

concentrações de fósforo total foram encontradas próximas ao ponto de coleta Nascente, $365,92 \pm 0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$, com destaque para o ponto Tajaçoaba, $359,91 \pm 0,39 \text{ mg.kg}^{-1}$. Na Figura 7, pode-se observar que os outros pontos, Afluente e Ribeira, não se distanciam muito em relação aos dois primeiros, com concentrações de $336,52 \pm 0,49 \text{ mg.kg}^{-1}$, $303,40 \pm 0,44 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente.

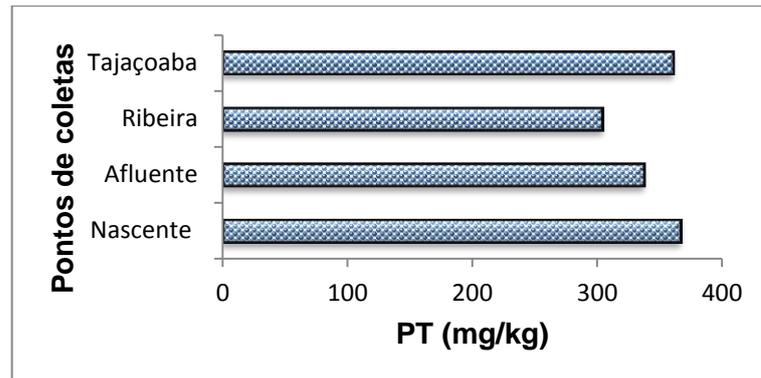


Figura 7- Concentração de fósforo total (mg.kg^{-1}) no sedimento

A resolução CONAMA 344/04 (BRASIL, 2013), estabelece diretrizes gerais para a avaliação do sedimento a ser dragado, recomendando como valor alerta para PT a concentração de 2000 mg.kg^{-1} . No presente trabalho, a maior concentração de PT obtida foi de $365,92 \text{ mg.kg}^{-1}$, muito abaixo do valor alerta supracitado. Portanto, este valor alerta proposto é muito alto, não condizendo com a realidade dos sistemas estuarinos brasileiros até o momento.

Em estudo de fracionamento de fósforo no manguezal Baía de Guanabara (BORGES, 2006) foi determinada as frações de fósforo total entre 250 e 449 mg.kg^{-1} , enquanto Bede (2008) em estudo similar encontrou valores entre 105 a $153,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fósforo total no manguezal de Itacuruacá na Baía de Sepetiba-RJ. Na ilha do Maranhão, precisamente no Rio Bacanga, Protazio (2004) encontrou valores entre 398,65 e $503,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fósforo total. Já Mendes Filho (2009) estudando o sedimento do manguezal vivo – estuário do Rio Paciência - Paço do Lumiar encontrou valores entre 84,94 a $574,12 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Em recente trabalho, Nunes (2012) investigou o teor de fósforo dos sedimentos do Rio Bacanga e encontrou valores que variaram de 924,34 a $1466,44 \text{ mg.kg}^{-1}$. Estes valores elevados podem ser explicados pelas atividades antropogênicas, em especial as atividades urbanas, representado pelos bairros com alta densidade populacional que pode explicar o elevado estado de degradação do

Rio Bacanga e da respectiva represa. Comparativamente, as concentrações de fósforo nos sedimento do Rio Tibiri são menores (média de $341.44 \text{ mg.kg}^{-1}$) que as do rio Bacanga (média $1195,39 \text{ m.kg}^{-1}$). A menor concentração de fósforo total nos sedimentos do Rio Tibiri indica que as fontes pontuais e difusas desta bacia não são comparáveis àquelas encontradas na Bacia do Rio Bacanga.

Outra alternativa para se avaliar o eventual impacto ambiental provocando pelo fósforo no sedimento do Rio Tibiri, consiste na utilização do índice de poluição proposto por Cazati (2010) e Zhang et al (2008). Tais índices de poluição classificam os rios em três níveis de poluição: rios não poluídos, que apresentam concentração de fósforo total (PT) menor que 500 mg.kg^{-1} ; rios moderadamente poluídos, com concentração de PT entre 500 e 1300 mg.kg^{-1} e rios altamente poluídos, com concentração de PT maior que 1300 mg.kg^{-1} .

A Tabela 4 apresenta os índices de poluição proposto por Cazati (2010) e Zhang et al (2008), bem como alguns trabalhos que analisaram a eutrofização de sistemas estuarinos causada pelo estoque de fósforo total no Brasil e no mundo:

Tabela 4 - Trabalhos que apresentam índices de poluição por estoque de fósforo total no Brasil e no mundo

Trabalhos	Fósforo Total P (mg.kg^{-1})	Índice de poluição (mg/kg) proposto por Cazati (2008) e Zhang et al (2008)	Autores
<ul style="list-style-type: none"> • Rio Tibiri/MA • Bacanga/MA 	<ul style="list-style-type: none"> 341,44 924,34 	<ul style="list-style-type: none"> Não poluído: $PT < 500$ Moderadamente poluído: $500 < PT < 1300$ 	<ul style="list-style-type: none"> Este estudo NUNES (2012)
<ul style="list-style-type: none"> • Sul do Mar Cáspio/Iran • Ilha de Itamaracá/ PE 	<ul style="list-style-type: none"> 328,20 558,80 	<ul style="list-style-type: none"> Não poluído: $PT < 500$ Moderadamente poluído: $500 < PT < 1300$ 	<ul style="list-style-type: none"> KHODADOUST et al, (2013) GASPAR et al (2013)
<ul style="list-style-type: none"> • Taihu, China • Afluente do Bacanga/MA • Bahia da Florida/ USA 	<ul style="list-style-type: none"> 496,00 1466,44 5361,00 	<ul style="list-style-type: none"> Não poluído: $PT < 500$ Altamente poluído: $PT > 1300$ Altamente poluído: $PT > 1300$ 	<ul style="list-style-type: none"> ZHU, et al (2013) NUNES (2012) KANG e TREFRY (2013)

Nunes (2012), analisou o estoque total de fósforo no rio Bacanga/MA encontrando $924,34 \text{ mg.kg}^{-1}$ no rio Bacanga e $1466,44 \text{ mg.kg}^{-1}$ no seu afluente principal, conforme a Tabela 6. Considerando o índice de poluição proposto por Cazati (2010) e Zhang et al (2008), o rio Bacanga/MA pode ser classificado como moderadamente poluído ($500 < PT < 1300 \text{ mg.kg}^{-1}$) e seu principal afluente altamente poluído ($PT > 1300 \text{ mg.kg}^{-1}$). Enquanto, Gaspar et al (2013), estudando as espécies de fósforo em sedimentos do rio Botafogo no estuário tropical em Santa

Cruz na ilha de Itamaracá/PE, encontraram $558,80 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fósforo total, de acordo com o índice de poluição de Cazati (2010) e Zhang et al (2008), o rio Botafogo pode ser classificado como um rio moderadamente poluído ($500 < \text{PT} < 1300 \text{ mg.kg}^{-1}$). Khodadoust et al (2013) estudando diferentes formas e de distribuição do fósforo no sedimento do litoral sul do mar Cáspio/Iran, determinaram $328,20 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fósforo total. Zhu et al (2013) estimaram $496,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fósforo total no sedimentos de mangue do lago Taihu na China usando o protocolo da comissão europeia, *SMT*. Enquanto, Kang e Trefry (2013) determinaram $5361,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fósforo total no sedimentos estuarino do sudoeste da baía de Florida/USA. Segundo os índices de poluição proposto por Cazati (2010) e Zhang et al (2008), o mar Cáspio/Iran e o lago Taihu/China podem ser classificados como não poluídos ($\text{PT} < 500 \text{ mg.kg}^{-1}$), mas o sudoeste da baía da Florida/USA pode ser classificado como uma área altamente poluído ($\text{PT} > 1300 \text{ mg.kg}^{-1}$). O Rio Tibiri, por sua vez, foi classificado como um rio não poluído por apresentar um estoque de fósforo total menor que 500 mg.kg^{-1} , Isto é $\text{PT} = 341,44 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Todos os trabalhos supracitados foram desenvolvidos pelos mesmos métodos utilizados neste estudo, bem como em ambiente de manguezal. Portanto, seus resultados vêm corroborar com este trabalho, uma vez que os sistemas estuarinos são ambientes que predominam características de ambiente redutor, com boa capacidade de mobilizar fósforo. Assim, através das concentrações de fósforo total (PT) encontrado neste trabalho, foi possível classificar o Rio Tibiri como um rio não poluído, mas esses mesmos resultados servem de alerta para necessidade desenvolver medidas que venham provocar a sensibilização do governo e da população ribeirinha, no sentido da preservação do Rio Tibiri.

5.3.2 Distribuição espacial do fósforo Inorgânico (PI)

O fósforo inorgânico no sedimento de mangue representa em primeiro estágio a fração de fósforo ligada a oxi-hidróxidos de ferro, cálcio e magnésio, por exemplo, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe, O, OH. Em segundo estágio, o fósforo inorgânico ligado aos carbonatos, por exemplo, antes das apatitas se fixarem com hidróxi, cloro e fluorapatitas, existe um estágio de carbonato apatita e por último o fósforo residual – aquele ligado às estruturas da rocha matriz (matriz

mineralógica), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 (\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-)$. Contudo, a distribuição espacial da fração inorgânica de fósforo (Figura 10) foi similar à distribuição espacial dos teores de fósforo total. É possível visualizar uma diferenciação relevante entre os pontos Nascente e Tajaçoaba. O primeiro com maior concentração entre todos os pontos analisadas, perfazendo um total de $324,75 \pm 0,28 \text{ mg.kg}^{-1}$ de PI no sedimento. E, o segundo com menor concentração, $306,34 \pm 0,49 \text{ mg.kg}^{-1}$ da fração de fósforo inorgânico. Os outros dois pontos amostrais são muito similares, isto é, o Afluente com uma boa proximidade nos valores, $304,39 \pm 0,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Ribeira com $269,41 \pm 0,46 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fósforo inorgânico (PI).

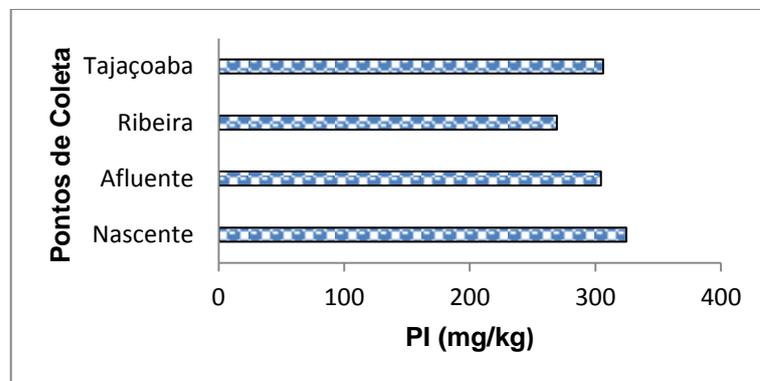


Figura 8 - Concentração de fósforo inorgânico (mg.kg^{-1}) em sedimento.

5.3.3 Distribuição espacial do fósforo orgânico (PO)

A distribuição espacial do fósforo na fração orgânica (PO) pode ser observada na Figura 9. A fração orgânica (PO) apresenta os maiores valores nos pontos Tajaçoaba e Nascente, $50,74 \pm 0,19 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $38,02 \pm 0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente. Nos pontos Afluente e Ribeira a distribuição espaciais de PO não se observa diferenças marcantes em suas concentrações, ficando próximo de 32 mg.kg^{-1} de fósforo orgânico no sedimento. O fósforo da fração orgânica (PO) é constituído por moléculas orgânicas que são mineralizadas pela decomposição microbiológica e são biodisponibilizadas para formação de biomassas (BOWES et al, 2003; WU et al, 2013). Nesta direção, o fósforo da fração PO é considerado lábil.

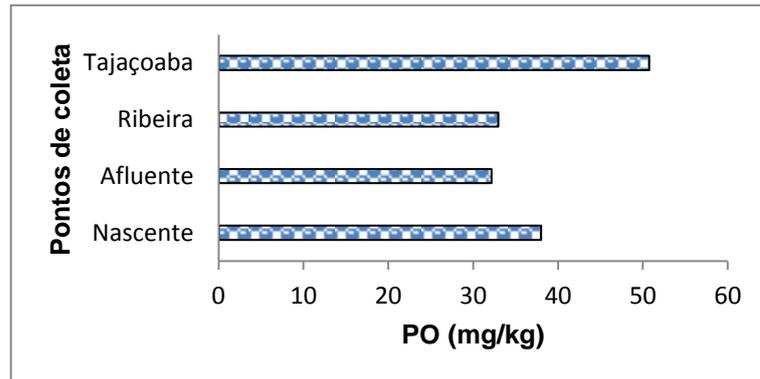


Figura 9 - Concentração de fósforo Orgânico (mg.kg^{-1}) no sedimento.

5.3.4 Distribuição espacial do fósforo inorgânico não-apatítico (PINA)

O fósforo da fração inorgânica não-apatítica (PINA), Figura 10, apresentou concentrações similares nos pontos Tajaçoaba, Afluente e Nascente, com média de $223,38 \text{ mg.kg}^{-1}$. Estes valores são muito superiores àqueles encontrados para o fósforo na fração PO.

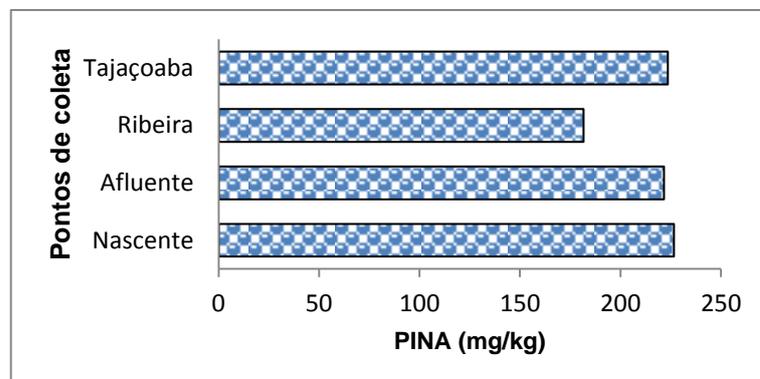


Figura 10 - Concentração de fósforo inorgânico Não-Apatítico (mg.kg^{-1}) no sedimento.

5.3.5 Distribuição espacial do fósforo inorgânico apatítico (PA)

A fração inorgânica apatítica (PA) conforme Figura 11 apresentou maior valor para o ponto Nascente, $98,35 \pm 0,49 \text{ mg.kg}^{-1}$. Estes valores representam menos da metade dos valores encontrados na fração PINA e são superiores aos da fração PO.

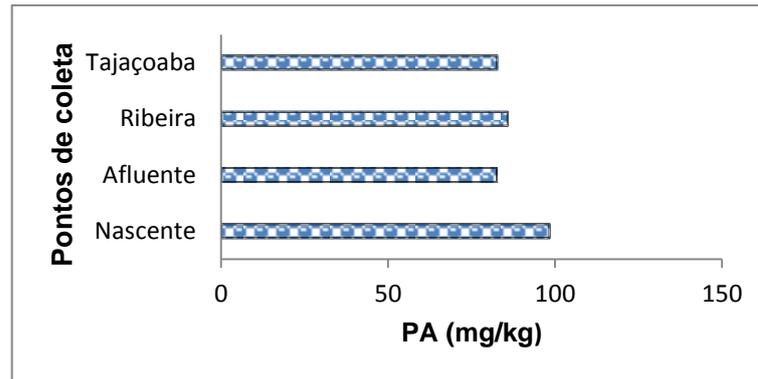


Figura 11 - Concentração de fósforo inorgânico apatítico (mg.kg^{-1}) no sedimento

A Tabela 5 demonstra as frações de fósforo no sedimento do Rio Tibiri, bem como as concentrações e o percentual das frações em relação ao fósforo total e fósforo Inorgânico. Pode-se observar que a fração fósforo total corresponde ao somatório das frações fósforo inorgânico e orgânico, enquanto que a fração fósforo inorgânico corresponde às frações, em percentual, de fósforo apatítico e não apatítico.

Tabela 5 - Relação entre as frações de fósforo nos sedimentos do Rio Tibiri

Pontos de Coleta	Frações de Fósforo no Sedimento de mangue (mg.kg^{-1})					Fósforo (PT) %PO	Total %PI	Fósforo Inorgânico (PI)	
	PT*	PO*	PI*	PINA*	PA*			%PINA	%PA
(a)	365,93 $\pm 0,16$	38,02 $\pm 0,02$	324,74 $\pm 0,28$	226,55 $\pm 0,44$	98,35 $\pm 0,49$	10,39	88,74	69,76	30,28
(b)	336,53 $\pm 0,49$	32,17 $\pm 0,018$	304,39 $\pm 0,54$	221,73 $\pm 0,39$	82,53 $\pm 0,41$	9,56	90,45	72,84	27,11
(c)	303,40 $\pm 0,44$	32,95 $\pm 0,08$	269,41 $\pm 0,46$	181,61 $\pm 0,50$	85,81 $\pm 0,30$	10,86	88,80	67,41	31,85
(d)	359,92 $\pm 0,39$	50,74 $\pm 0,19$	306,34 $\pm 0,49$	223,64 $\pm 0,46$	82,67 $\pm 0,54$	14,10	85,11	73,00	26,99

(a) Nascente; (b) Afluente; (c) Ribeira e (d) Tajaçoaba *(\pm desvio-padrão)

Dos resultados apresentados na Tabela 5 pode-se destacar que o fósforo encontra-se em sua maior parte na fração PI (88,27 %), enquanto na fração PO encontra-se apenas 11,23 %. Este resultado é encontrado em outros trabalhos da literatura. Por sua vez, na fração PI, o fósforo apatítico (PA) representa apenas 29,06 % contra 70,75 % do fósforo na fração PINA.

Os resultados acima permitem calcular a labilidade do estoque de fósforo do sedimento do Rio Tibiri. O fósforo disponível e/ou lábil corresponde à razão do somatório da fração PINA e PO pelo estoque de fósforo total em porcentagem, conforme a equação 05.

$$PD(\%) = \frac{(PINA+PO)}{PT} \times 100 \quad \text{Equação (03)}$$

Onde:

PD (%) = Percentual de fósforo lábil

PINA = Fósforo não-apatítico

PO = Fósforo orgânico

PT = Fósforo Total

De acordo com a Figura 12, observa-se que os pontos que apresentaram os maiores percentuais de fósforo lábil (PD) foram Tajaçoaba e Afluente, 76,24% e 75,45% respectivamente. Enquanto os pontos, Nascente e Ribeira ficaram em torno de 70%. De modo geral, o percentual médio de fósforo lábil corresponde a 73,68%, o qual apresenta um alto teor de fósforo lábil no sedimento de mangue do Rio Tibiri. Esta labilidade, embora alta, não afeta o risco ambiental deste elemento devido ao baixo estoque de fósforo total no sedimento de manguezal do Rio Tibiri (PEI, WANG e LUI, 2013).

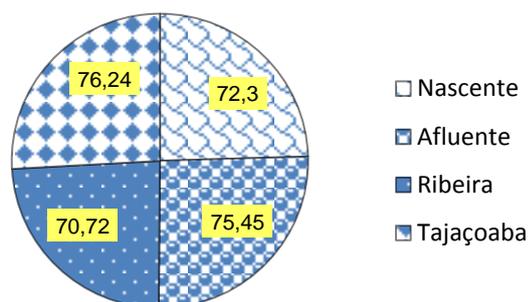


Figura 12 - Labilidade do fósforo

5.4 ANÁLISES DE METAIS POR ICP OES NO SEDIMENTO

Os valores de metais majoritários (Ca, Fe, Al e Mn) em cada uma das frações do fósforo (PT, PO, PI, PA e PINA) estão listados na Tabela 6. Pode-se observar que estes metais se concentram preferencialmente na fração PI comparativamente a fração PO, com exceção do Al. O Mn, por exemplo, permaneceu abaixo do limite de detecção. Entre os metais majoritários analisados, o Fe apresentou a melhor correlação como as concentrações de P na fração PT e PI ($r^2 = 0,6$ e $0,7$ respectivamente). Isto pode ser explicado pelo fato dos óxidos de ferro - por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4) - pode ser importante na imobilização do fosfato por meio da adsorção.

Tabela 6 - Distribuição dos metais majoritários dos sedimentos do Rio Tibiri nos diferentes frações do fósforo

Frações de Fósforos	Ca ^a	Fe ^a	Al ^a	Mn ^a
	g·kg ⁻¹			
Fósforo Total (PT)				
Nascente	21,75 ± 0,04	29,57 ± 0,51	63,99 ± 0,56	0,29 ± 0,01
Afluente	17,40 ± 0,30	30,75 ± 0,53	70,96 ± 0,43	0,21 ± 0,05
Ribeira	21,24 ± 0,42	31,05 ± 0,34	62,88 ± 0,52	0,12 ± 0,01
Tajaçoaba	16,48 ± 0,51	27,92 ± 0,31	59,50 ± 0,48	0,10 ± 0,17
Fração orgânica (PO)				
Nascente	4,07 ± 0,49	5,72 ± 0,15	40,95 ± 0,38	< ld
Afluente	4,01 ± 0,16	5,06 ± 0,22	38,76 ± 0,48	< ld
Ribeira	4,03 ± 0,03	4,33 ± 0,42	27,64 ± 0,33	< ld
Tajaçoaba	3,94 ± 0,03	0,61 ± 0,05	6,01 ± 0,32	< ld
Fração inorgânica (PI)				
Nascente	22,59 ± 0,48	15,85 ± 0,30	4,33 ± 0,36	0,19 ± 0,04
Afluente	17,82 ± 0,43	15,90 ± 0,20	4,38 ± 0,49	0,19 ± 0,03
Ribeira	21,33 ± 0,38	13,47 ± 0,24	3,85 ± 0,23	0,09 ± 0,01
Tajaçoaba	17,01 ± 0,15	14,52 ± 0,46	3,95 ± 0,23	0,11 ± 0,01
Fração Apatítica (PA)				
Nascente	20,06 ± 0,14	15,43 ± 0,22	2,58 ± 0,29	0,15 ± 0,02
Afluente	14,97 ± 0,45	15,14 ± 0,34	2,83 ± 0,40	0,15 ± 0,03
Ribeira	18,84 ± 0,32	14,18 ± 0,13	2,52 ± 0,21	0,06 ± 0,02
Tajaçoaba	14,96 ± 0,41	15,25 ± 0,19	2,82 ± 0,38	0,10 ± 0,02
Fração Inorgânica Não-apatítica (PINA)				
Nascente	4,50 ± 0,19	< ld	< ld	< ld
Afluente	4,37 ± 0,18	< ld	< ld	< ld
Ribeira	4,37 ± 0,16	< ld	< ld	< ld
Tajaçoaba	4,45 ± 0,18	< ld	< ld	< ld

*Limite de detecção (ld) ^a desvio-padrão

Na fração apatítica foi encontrado valores de Ca variando entre 14,96 e 20,06 g.kg⁻¹, enquanto na fração PINA, estes valores permaneceram em torno de 4,42 g.kg⁻¹. A prevalência do Ca na fração PA era esperada uma vez que esta fração é formada pela apatita. A melhor correlação observada nesta fração foi Ca e P com $r^2 = 0,75$. Na fração PINA os elementos Fe, Al, e Mn permaneceram abaixo do limite de detecção. Esta irrelevante participação dos metais pode ser atribuída à baixa solubilidade destes metais em meio básico, pH do sedimento entre 7,8 e 7,9.

5.5 ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

5.5.1 Análise de amostra total

A partir de difratogramas de raios-X das frações silte e argila (< 63 µm), foram identificadas as assembleias mineralógicas nos sedimentos de mangue do rio Tibiri, compostas essencialmente pelos mesmos minerais: esmectita, mica, caulinita (κ), halita (H). Os difratogramas dos pontos (a), (b), (c) e (d) da Figura 13, por não apresentarem diferenças significativas na composição mineralógica, indicam a existência de condições geoquímicas similares nos quatro compartimentos do manguezal do rio Tibiri (nas proximidades da nascente do rio (a), afluente Sabino (b), zona próxima ao aterro da Ribeira (c) e zona próxima a bairro Tajaçoaba (d)). Os picos mais intenso com reflexões em d_{100} (0,43 nm) e d_{011} (0,33 nm) é do quartzo (Q) que, além de apresentar alta cristalinidade em todos o difratogramas, mascara os demais picos. A caulinita, $Al_2SiO_5(OH)_4$, é identificada com boas reflexões em d_{001} (0,7 nm) e d_{020} (0,44 nm), é possível identificar também a presença de argilomineral do grupo da mica representada pela muscovita (m) com reflexão d_{001} (1,0 nm) e baixa cristalinidade, enquanto o grupo da esmectita pode ser representado pela montmorilonita (M) com baixa cristalinidade na reflexão d (~0,45 nm) apenas no difratograma do ponto (a). Já a halita (H), NaCl, pode ser identificada com boa cristalinidade na reflexão d_{200} (0,28 nm) a indicando que a halita é natural de sistema estuarino.

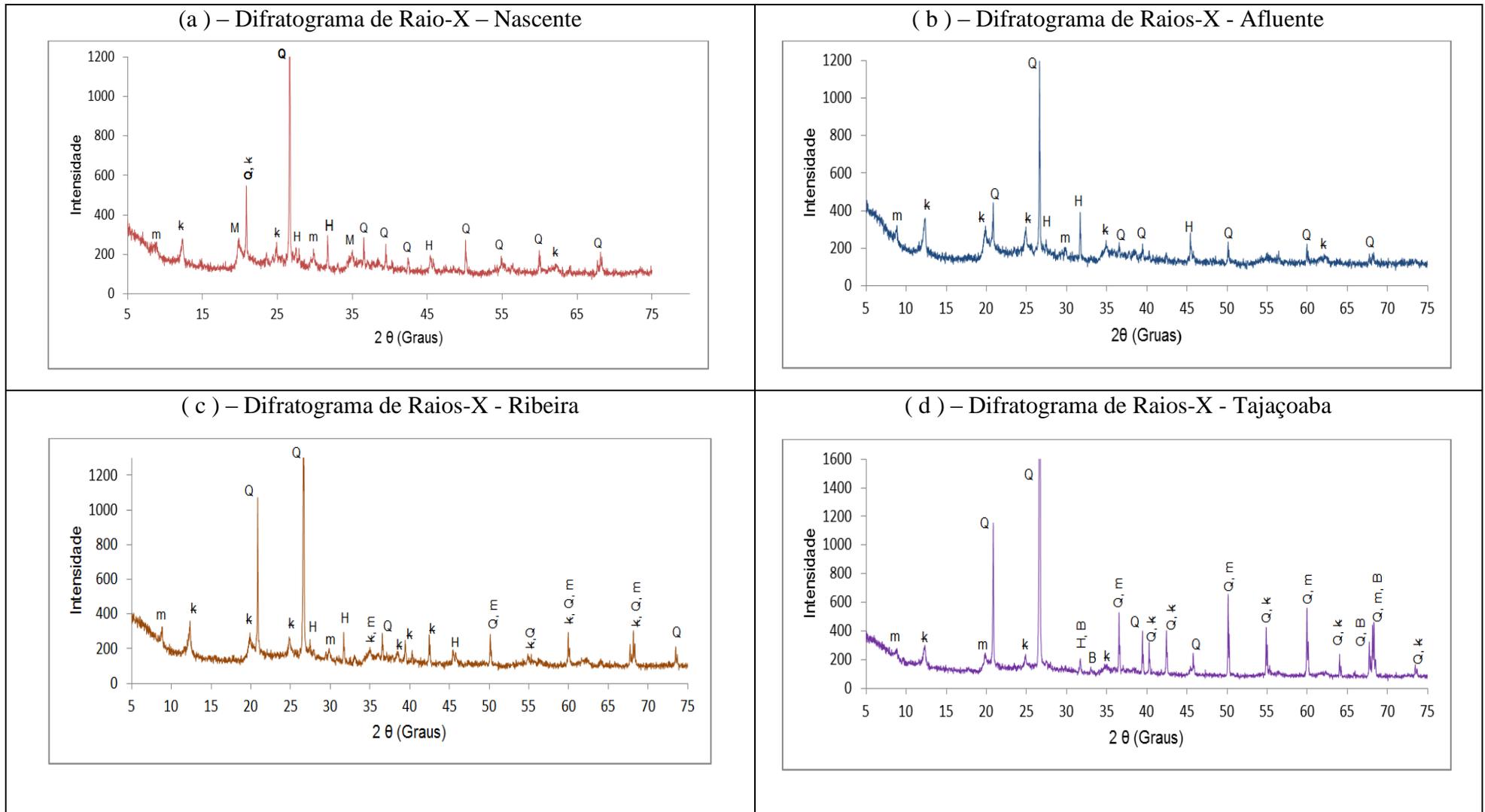


Figura 13 - Difratoograma de raios x das amostras das frações (< 63 μm) de sedimento do Rio Tibiri. Nascente (ponto A), Aflente (ponto B), Ribeira (ponto C), Tajaçoaba (ponto D). Muscovita (m), Caulinita (κ), Montmorilonita (M) Quartzo (Q), Halita (H).

5.5.2 Análise de argilominerais expansivo na fração argila

A montmorilonita é o principal argilomineral do grupo das esmectitas. Esses minerais são constituídos por duas camadas de tetraedro de silício e uma de octaedro de alumínio. O espaçamento basal desse mineral é de 14 Å ao natural, sendo que, com tratamento de aquecimento esse espaçamento se reduz para 10 Å. A glicolação tem a função de expandir para 17-18 Å, conforme pode ser visto na Tabela 7 e 8 (ALBERS, 2005; YANG e WANG, 2013; WYPYCH e GARDOLINSK, 2003).

Os espaços interfoliares são ocupados por cátions de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} e Si e por duas camadas de água. A estrutura dos minerais de argila do grupo da caulinita é composta por tetraedros de silício e octaedros de alumínio combinados na unidade estrutural (MELO E ALLEONI, 2009). Como apresenta espaçamento basal de 7 Å, a estrutura não é expansiva, portanto, não tem capacidade de absorver água (WYPYCH e GARDOLINSK, 2003; ANDRADE, 2010).

Tabela 7 - Distâncias interplanares características

Distância (d_{001})	Interplanar (Å) Interplanar (Å) (pico		Argilominral
	principal) (picos secundários)		
7	3,58		Caulinita (C)
10	5,0 e 3,33		Ilita (I)
14	7,0; 4,7 e 3,5		Clorita (c)
14	7,0; 4,7 e 3,5		Clorita expansível
12 ou 14	5,1 e 3,5		Montmorilonita-12 ou 14 (M)

A halloysita, um mineral pertencente ao grupo da caulinita, apresenta estrutura semelhante à da caulinita e sua estrutura basal é de 7,2-7,6 Å. Os minerais do grupo da vermiculita são constituídos por camadas de mica. O espaçamento basal desse mineral é de 14 Å ao natural, como ilustra a Tabela 8, sendo que, com tratamento de aquecimento esse espaçamento é reduzido para 10 Å e a glicolação retorna para 14 Å (WYPYCH e GARDOLINSK; 2003; YANG e WANG, 2013).

Tabela 8 - Posições referentes aos picos principais (direção (001)) dos argilominerais das lâminas (Or - orientadas), (Gl – glicoladas), (Aq – aquecidas)

Distância Interplanar (Å) (Or - orientadas)	Distância Interplanar (Å) (Gl – glicoladas)	Distância Interplanar (Å) (Aq – aquecidas)	Argilomineral
7	7	-	Caulinita
10	10	10	Ilita
12	17	10	Montmorilonita - 12
14	17	10	Montmorilonita - 14

Comparando-se os dados do difratograma com a Tabela 8, constatou-se que os picos mais expressivos são referentes aos argilominerais ilita, caulinita, montmorilonita e quartzo. As Figuras 14 (a, b, c e d) apresentam os difratogramas da argila dos pontos de coleta (Nascente, Afluente, Ribeira, Tajaçuaba), obtidos de acordo com o procedimento das respectivas lâminas (orientadas, glicoladas e aquecidas).

Primeiramente, observou-se que todos os difratogramas apresentaram similaridades nos seus picos com alterações apenas procedimentais, ou seja, em todos os procedimentos de lâminas aquecidas-(linhas vermelhas), obteve-se apenas três picos em cada figura. Segundo a Tabela 7, os picos correspondem aos respectivos argilominerais ilita e quartzo os quais seus picos não apresentaram deslocamento, ao variarem-se os procedimentos das lâminas descritos acima, o que pode está atribuída a ausência de água em sua estrutura (ANDRADE, 2010).

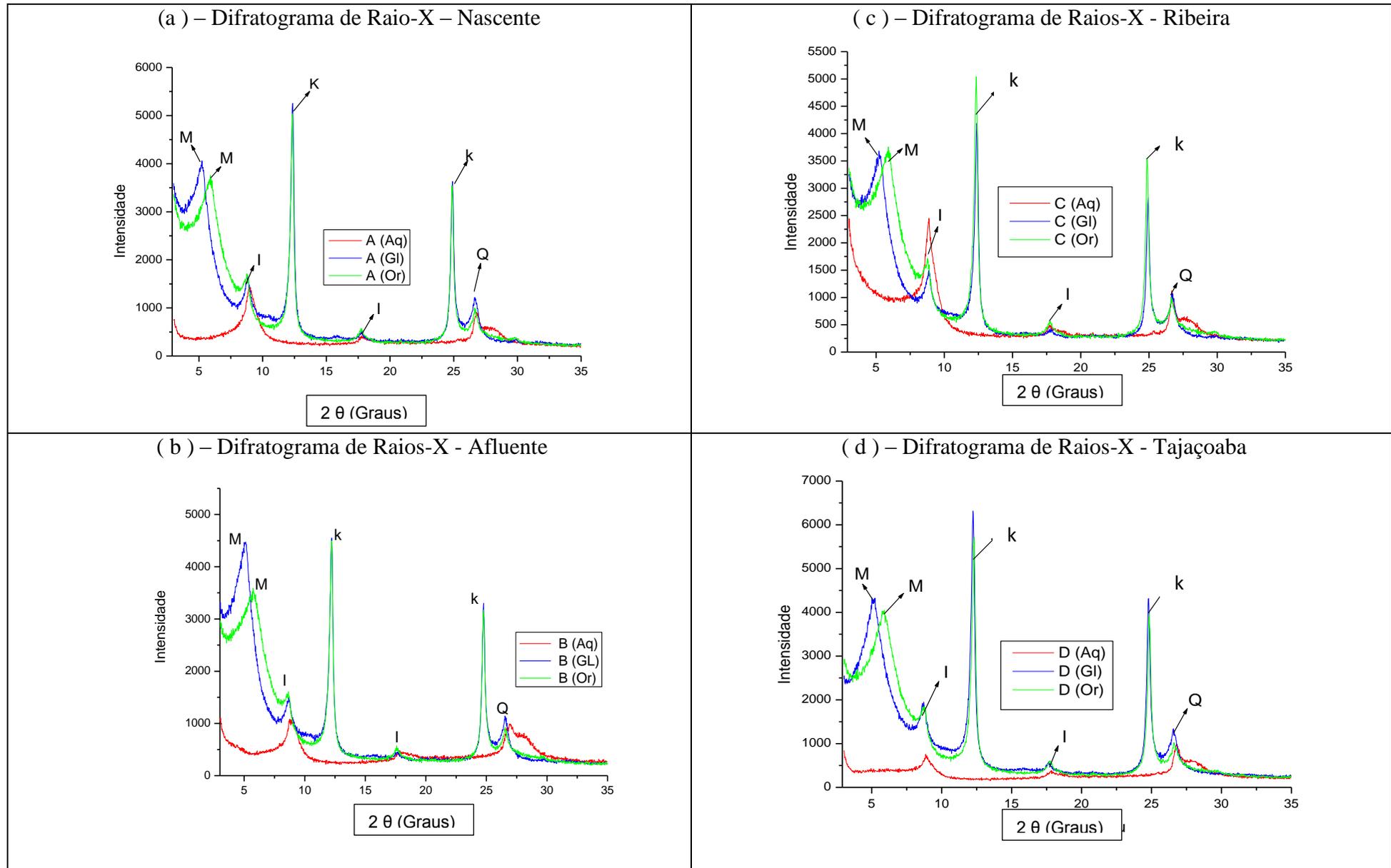


Figura 14 - Difratoograma de raios-X método das lâminas: Aq – aquecida (vermelha), GL - glicolada (azul), Or – orientada (verde). k-caulinita, I- illita, M- montmorilonita, Q-quartzo

À medida que os picos dos difratogramas referentes ao procedimento de glicolagem (linha azul) apresentam picos de illita, quartzo, bem como os picos de caulinita e montmorilonita, também na Figura 14 (a, b, c, e d), conforme a Tabela 8. A caulinita foi identificada pela ausência de seu correspondente pico no procedimento de lâmina aquecida, além do espaçamento basal apresentado na Tabela 7. Por sua vez, a montmorilonita foi identificada pelo seu deslocamento de pico do procedimento de lâminas orientada (linha verde) para o procedimento de lâminas glicoladas, bem como a ausência do seu pico correspondente ao procedimento de lâminas aquecidas, além do espaçamento basal da Tabela 8. Tal deslocamento pode estar atribuído à água de adsorção/dessorção e intersticial na estrutura do grupo esmectita (MELO e ALLEONI,2009; YANG e WANG, 2013).

5.6 IMPORTÂNCIA DOS ARGILOMINERAIS PARA O COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO FÓSFORO

A caulinita é um argilomineral filossilicatado 1:1 de grande frequência em todo o planeta cuja fórmula molecular é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. A montmorilonita é um argilomineral filossilicatado 2:1, onde o Al pode ser substituído pelo Fe ou Mg. Isto proporciona uma elevada capacidade de troca de cátions (WYPYCH e GARDOLINSK; 2003; YANG e WANG, 2013). Este argilomineral é comumente encontrado em manguezais. Sua formação pode ser de origem terrestre, transportados pelos rios, como formadas nos ambientes estuarinos pela precipitação dos respectivos íons. Por sua vez, a illita é um mineral também filossilicatado tipo 2:1 da família das micas (MELO e ALLEONI,2009). Estes minerais possuem grande capacidade de adsorver (troca iônica) o fosfato (H_2PO_4^-) em função dos radicais hidroxilas terminais de suas bordas. Em geral, nos sedimentos de manguezal, a maioria dos argilominerais é de origem detrital, e uma pequena parte de origem autigênica (MELO e ALLEONI,2009). Os minerais encontrados nos sedimentos do estuário do Rio Tibiri, isto é, caulinita, montmorilonita e illita, são relatados em outros trabalhos da literatura (WYPYCH e GARDOLINSK; 2003; YANG e WANG, 2013).

Os sedimentos de manguezal são considerados halomórficos com pH acima de 5. Outros minerais como a pirita (FeS_2) e óxidos de ferro como goethita

não foram identificados nos espectros de difração, embora sua presença tenha sido encontrado em outros manguezais (MELO e ALLEONI,2009).

Valores elevados de pH dificultam a adsorção de fosfato pelos argilominerais. O pH dos sedimentos de mangue do Rio Tibiri, nos diferentes pontos de amostragem, foi sempre alcalino, em torno de 7,9 desfavorecendo a adsorção do fosfato. O fosfato adsorvido nesse argilomineral aparece nas frações PT e PINA, sendo que nesta última fração a adsorção ocorre em função da extração em meio básico, Figura 6. É importante ressaltar que a fração argila corresponde a 38,5 %, o que reforça a relevância dos argilominerais participando do ciclo biogeoquímico do fósforo.

6 CONCLUSÃO

Os sedimentos de mangue do Rio Tibiri apresentaram níveis de fósforo na ordem de 359 mg.kg^{-1} , caracterizando-se como um estuário com inexpressivo impacto de atividades antropogênicas. O fósforo, em sua maior parte, concentra-se na fração inorgânica não-apatítica (PINA), média 70 %, uma vez que a fração inorgânica apatítica (PA) apresentou média de apenas 29%. O fósforo lábil, representado pela soma das frações inorgânicas não-apatítica (PINA) e orgânica (PO), respondeu por 73,68 % do estoque total de fósforo.

O baixo estoque de fósforo nos sedimentos do Rio Tibiri, embora com elevada labilidade, não apresenta risco para eventual processo de eutrofização deste corpo aquático.

As concentrações de elementos majoritários nos extratos das frações confirmam a forte correlação do cálcio e fósforo na fração apatítica (PA), bem como a forte correlação do ferro e fósforo na fração inorgânica (PI). Espectros de difração de raios-X revelaram que os minerais predominantes nos sedimentos do Rio Tibiri foram montmorilinita, illita, caulinita e quartzo, os quais contribuem, com exceção deste último, para o estoque de fósforo na fração não-apatítica (PINA).

7 REFERÊNCIAS

- ALBERS, A.P.F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48, p.34-37, 2005.
- ALCÂNTARA E. H. Mudanças climáticas, incertezas hidrológicas e vazão fluvial: o caso do estuário do rio anil. **Caminhos de Geografia**, v.8, n.12, p.158-173, 2004.
- ANDRADE, G. R. P. Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira. Dissertação de mestrado (Mestre em ciências). Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Rochas e solos: terminologia NBR 6502**. Rio de Janeiro, 1995.
- AZEVEDO, A. C. G. ; FEITOSA, F. A. N.; KOENING, M. L. Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica e variáveis ambientais no Golfão Maranhense, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v.22, n.3, p. 870-877, 2008.
- BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction?. **Analyst**, v. 133, p. 25 – 46, 2008.
- BARCELLOS, R. L. Distribuição da material orgânica sedimentar atual do sistema estuarino – lagunar de Cananéia-Iguape. Tese (doutorado) – Universidade de São Paulo, 2005. 185f.
- BEDE, L. M. et al . Comparação da estrutura populacional das espécies de Uca (Crustacea: Decapoda: Ocypodidae) no Manguezal de Itacuruçá, Rio de Janeiro, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**., v. 25, n. 4, 2008.
- BEZERRA, J. F. R. Geomorfologia e reabilitação de áreas degradadas por erosão com técnicas de bioengenharia de solos na bacia do Rio Bacanga, São Luís - MA. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- BOERS, C.M.P.; VAN RAASPHORTS, W. VAN DER MOLEN, D. T. Phosphorus Retention in Sediments. **Water Science and Technology**. v. 37, n.3, p. 31-39, 1998.
- BORGES, A. C. Dinâmica do fosforo em sedimento de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação. Niteroi, 2006 (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal Fluminense, 2006.
- BOWES, M.J; HOUSE, W. A. E.; HODGKINSON, R. A. Phosphorus dynamics along a river continuum. **The Science of the total environmental** , v.313: p.199-212, 2003.
- BRASIL, MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, Resolução n.344, de 25 de março de 2004. Dispõe sobre a poluição do rios.Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>>. Acesso em: 11 set. 2013.

CAMARGO, O.A. et al. **Métodos de análises químicas, mineralógicas e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009. 77f.

CAZATI, C. A. **Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná, PR. 95 p. 2010.

CHAPMAN, A S.; et al. Particulate phosphorus transport by sub-surface drainage from agricultural land in the UK. Environmental significance at the catchment and national scale. **Science of the total environmental** v.266, p.95- 102, 2003.

CHAPRA, S. C. **Surface water-quality modeling**. Nova Iorque: The McGraw-Hill Companies, 1997.

COLLINS, A. L. et al. Catchment source contributions to the sediment-bound organic matter degrading salmonid spawning gravels in a lowland river, southern England. **Science of the Total Environment**, v. 456–457, p.181–195, 2013.

DING, S. et al. Speciation of organic phosphorus in a sediment profile of Lake Taihu I: Chemical forms and their transformation. **Journal of Environmental Sciences**, v.25, n.4, p. 637–644, 2013.

DITTRICH, M. et al. Phosphorus retention in a mesotrophic lake under transient loading conditions: Insights from a sediment phosphorus binding form study. **Water research**, v. 47, p. 1433-1447, 2013.

DITTRICH, M.; KATSEV. S. Modeling of decadal scale phosphorus retention in lake sediment under varying redox conditions. **Ecological Modelling**, v.251, p. 246– 259, 2013.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia.**, 2 Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1988.

FANG, H. et al. Effects of sediment particle morphology on adsorption of phosphorus elements. **International Journal of Sediment Research**, v.28, p. 246-253, 2013.

FERREIRA, A. B. H. **Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2012.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W.; **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer-Verlag: Berlin, 1981, p. 931.

GASPAR, F. et al. Spatial and seasonal sediment phosphorus species and its relation with granulometry, organic matter and CaCO₃ in a tropical estuary. **Journal of Coastal Research**, v.65, p.1134 – 1139, 2013.

GREENWOOD, P.F. et al. Organic geochemistry and mineralogy. I. Characterisation of organic matter associated with metal deposits. **Ore Geology Reviews**, v.50, p.1–27, 2013.

HAMMOND, C. **The Basics of crystallography and diffraction**. 3 ed. New York: Orford, 2009.

HE, Y. et al. Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics of the sediment in the Yangtze River estuary reservoir. **Ecological Engineering**, v.55, p. 62– 66, 2013.

HÜBNER R.; ASTIN K. B.; HERBERT R. J. H. J. comparison of sediment quality guidelines (sqgs) for the assessment of metal contamination in marine and estuarine environments. **Journal of Environmental Monitoring**, v.11,p. 713-722, 2009.

IMESC (Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos). Situação ambiental da ilha do Maranhão. Secretário de Estado de Planejamento, Orçamento e Gestão. Governo do Estado do Maranhão, 2011, 57p.

JORDANOVA, D. et al. Industrial contamination of alluvial soils near Fe–Pb mining site revealed by magnetic and geochemical studies. **Geoderma**, v.192, p. 237–248, 2013.

KANG, W.; TREFRY, J. H. Identifying increased inputs of terrestrial phosphorus to sediments of the southwestern Everglades and Florida Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.30, p. 1-9, 2013.

KANGUR, M. et al. Spatio-temporal variability of surface sediment phosphorus fractions and water phosphorus concentration in Lake Peipsi (Estonia/Russia). **Estonian Journal of Earth Sciences**, v.62, n.3, p. 171 – 180, 2013.

KHODADOUST, S. et al. Study on different forms and phosphorus distribution in the coastal surface sediments of Southern Caspian Sea by using UV–Vis spectrophotometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.113, p.67–71, 2013.

LI, M. et al. Phosphorus sorption and buffering mechanisms in suspended sediments from the Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, China. **Biogeosciences**, v.10, p. 3341–3348, 2013.

LIANG, W.; WANG, Z.; JIAO, Z. Adsorption of phosphorus in sediment re-suspension under sudden expansion flow conditions. **Journal of Hydrodynamics**, v.25, n.1, p. 112-117, 2013.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2 ed. Campinas: Átomo, 2008.

LIMA, J. V. **Variáveis hidroquímicas e frações de fósforo na água de microbacias urbanas de Bom Jesus/PI**. Bom Jesus.Universidade Federal do Piauí, Monografia, 57p.2010 [acesso 2011-12-09]. Disponível em:

<http://www.incttmcocean.com.br/pdfs/Monografias/Dissertacoes_mestrado/17_Lima UFPI.pdf

LUKAWSHA-MATUSZEWSKA, K.; VOGT, R. D.; XIE, R. Phosphorus pools and internal loading in a eutrophic lake with gradients in sediment geochemistry created by land use in the watershed. **Hydrobiologia**, v. 713, p.183–197, 2013.

MELO, O. T. Dinâmica de nutrientes e da matéria orgânica no manguezal do Igarapé Nunca Mais – Ilha de São Luís - MA, Tese de Doutorado. Belém (PA), 2002.

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

MENDES FILHO, N. E. Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA). Tese de doutorado (Doutor em Química Analítica). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

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

NUNES, M. L. **Distribuição Das Frações do Fósforo nos Sedimentos dos Sistemas Hídricos de São Luís – MA**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, 2012.

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

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

PEDRO, T.; KIMBERLEY, S.; FERNANDO, P. Dynamics of phosphorus in sediments of a naturally acidic lake. **International Journal of Sediment Research**, v. 28, n. 1, p. 90–102, 2013.

PEI, Y.; WANG, C.; BAI, L. Assessing the stability of phosphorus in lake sediments amended with water treatment residuals. **Journal of Environmental Management**, v.122, p.31-36, 2013.

PEI, Y.; WANG, C.; LIU, J. Effect of hydrogen sulfide on phosphorus lability in lake sediments amended with drinking water treatment residuals. **Chemosphere**, v.91 p.1344–1348, 2013.

PELLEGRINI, J. B. R. Fósforo na água e no sedimento Na microbacia hidrográfica do Arroio Lino - Agudo – RS. Dissertação (mestrado em ciência do solo) – Universidade Federal de Santa Maria – Dissertação de mestrado, 2005.

PROTAZIO, L. Avaliação de procedimentos de extração sequencial de fósforo em sedimento. Universidade Federal do Maranhão-UFMA. **Analytica**, n.08, 2004.

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

RIVERA, E. A. Modelo sistêmico para compreender o processo de eutrofização em um reservatório de água. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, 2003.

SANTOS, H. C. cinética de sorção e disponibilidade de fósforo em função do tempo de contato do fósforo com o solo. Tese (doutorado em agronomia) – Universidade Federal da Paraíba – Tese de doutorado, 2010.

SANYAL, S.K.; DE DATTA, S.K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Advances in Soil Science**, v.16, p.1-120, 1991.

SCHENATO, R. B. Dinâmica do fósforo de sedimentos de uma pequena bacia hidrográfica de cabeceira. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED S.B., eds. Minerals in soil environments. **Soil Science Society of America**, p.379-438, 1989.

SHILLA, D.A.; ASAEDA, T.; KALIBBALA, M. Phosphorus speciation in Myall Lake sediment, NSW, Australia. **Wetlands Ecol Manage**, v.17, p.85–91, 2009.

SILVA, F.C. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. 2 Ed, Brasília, DF: Embrapa Informática Agropecuária, 2009.

SILVA, G.S. et al. Avaliação da qualidade das águas do rio São Francisco falso, tributário do reservatório de Itaipu, Paraná. **Eclética química**, v. 35, n.3, 2010.

SILVA, G.S. et al. Phosphorus and Nitrogen in Waters of the Ocoí River Sub-basin, Itaipu Reservoir Tributary. **Jounal Brazilian Chemistry Social.**, v. 20, n. 9, p. 1580-1588, 2009.

SILVA, Q. D. da. Proposta de zoneamento geoambiental da bacia hidrográfica do Tibiri, São Luís – MA. 2001. Dissertação - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Análisis Instrumental**. Aravaca: MonoComp, S.A., 2001.

SLOMP, C. P. et al. Coupled Dynamics of Iron and Phosphorus in Sediments of an Oligotrophic Coastal Basin and the Impact of Anaerobic Oxidation of Methane. **PLoS ONE**, v.8, n.4, p.1- 13, 2013.

SOARES, A. Qualidade da água fluxos de nutrientes na interface sedimento-água nas represas do Rio Tietê. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 2003.

SOUZA, P. S. A. Trace Metals Concentrations in Mangrove Sediments of Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil): Microwave Assisted Digestion with Nitric Acid and Aqua Regia. **Revista Virtual Quim**, v.4, n.464, 2012.

SPEARS, B.M et al. Comparison of phosphorus (P) removal properties of materials proposed for the control of sediment p release in UK lakes. **Science of the Total Environment**, v.442, p.103–110, 2013.

TESTA, J. M. et al. Sediment flux modeling: Simulating nitrogen, phosphorus, and silica cycles. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, n. 30, p. 1-19, 2013.

WATANABE, F.S.; OLSEN, S.R. Diffusion of Phosphorus as Related to Soil Texture and Plant Uptake, **Soil Science Society of America**, v.29, p.677–678, 1965.

WU, F. et al. Characterization of Organic Phosphorus in Lake Sediments by Sequential Fractionation and Enzymatic Hydrolysis. **Environmental Science & Technology**, v.47, p.7679–7687, 2013.

WYPYCH, F.; GARDOLINSKI, J.E.; MARTINS FILHO, H.P. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v.26,n.1, p.30-35, 2003.

YANG, S.; WANG, Q. Clay mineralogy indicates the Holocene monsoon climate in the Changjiang (Yangtze River) Catchment, China. **Applied Clay Science**, v.74, p.28–36, 2013.

ZHANG, R. Y. et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. **Environmental Pollution**, v. 152, p. 366–372, 2008.

ZHANG, R. et al. Phosphorus speciation in the sediment profile of Lake Erhai, southwestern China: Fractionation and ³¹P NMR. **Journal of Environmental Sciences**, v.25, n.6, p.1124–1130, 2013.

ZHU, M. et al. Estimation of the algal-available phosphorus pool in sediments of a large, shallow eutrophic lake (Taihu, China) using profiled SMT fractional analysis. **Environmental Pollution**, v.173, p. 216-223, 2013.