



ESCOLA SUPERIOR DE CIÊNCIAS MARINHAS E COSTEIRAS

Monografia Para a Obtenção Do Grau De Licenciatura Em Química Marinha

*Avaliação das Formas e Fracções do Fósforo nos Sedimentos
superficiais do fundo do Estuário Bons Sinais*

Quelimane

Autor:

Nelson Alberto Muagura

Quelimane, Abril de 2019



ESCOLA SUPERIOR DE CIÊNCIAS MARINHAS E COSTEIRAS

Monografia para a Obtenção do Grau de Licenciatura Em Química Marinha

*Avaliação das Formas e Fracções do Fósforo nos Sedimentos
superficiais do fundo do Estuário Bons Sinais*

Quelimane

Autor:

Nelson Alberto Muagura

Supervisora:

(Msc: Inocência Paulo)

Quelimane, Abril de 2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

Aos meus pais: **Alberto Muagura e Judite Sadozua** (Em memória).

Aos meus irmãos: **Zebedias, Singa, Lúcia, Moisés e Miriemo.**

A minha namorada e futura esposa **Molin.**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a **Deus** pela vida pela saúde, pelo seu amor que sempre tem iluminado o meu caminho e me acompanhado durante todos os momentos e lugares que tenho passado nesta terra, porque sem o amor de Deus eu a que não estaria e nada disso teria se feito.

Agradecer aos meus pais, principalmente a minha querida mãe por ter-me colocado neste Mundo, a minha irmã Singa pelo amor de mãe e por incentivar nos momentos que eu me sentia incapaz de realizar este objectivo. Aos meus tios pelo papel de pai que fizeram e fazem desde a minha existência nesse mundo, sem o vosso investimento na minha formação eu não alcançaria este objectivo, agradecer pelo perfil de pilar e de herói que vocês têm na minha vida. Aos meus irmãos, primos, sobrinhos e tias agradeço pelo apoio e pelo amor.

Agradecer a Msc. Inocência Paulo pela supervisão, excelentes sugestões durante a realização deste trabalho, pela generosidade e paciência para tornar existente este trabalho, palavras me faltam para converte-las em um muito obrigado.

Aos docentes e funcionários da ESCMC especialmente a dr^a Yolanda, dr^a Paula, ao dr Jasse, dr Banito, dr^a Carlota, Msc. Pita, Msc. Noca e ao Sr. Máquina agradecer pelo conhecimento transmitido durante a minha formação, e pela ajuda indispensável para realização do trabalho de campo.

A faculdade de Agronomia em Maputo pela paciência de trabalharem na realização das minhas análises por espectroscopia de Uv/vis agradeço a todos especialmente ao dr. Machava, e ao Msc. Magumisse, por participarem activamente no processo de análises, sem essas análises o trabalho não iria existir por isso, vai o meu especial agradecimento.

A minha segunda família, Cremildo, Anajoana, Nino, Paloma, Nélio, Pérola especialmente ao Felismino pela força que me deram nos maus e bons momentos agradeço profundamente.

Aos meus homólogos de Química Marinha 2015, Belginia, Nedson, Sheide, Nelito, Orcieta, Cristoldia, Vagner, Alvina, Nota, Rodrigues, Rute, Elisabeth, Jaime. A todos outros que não pude citar incluindo os de oceanografia, Biologia e Geologia Marinha agradecer pelo companheirismo.

Aos meus irmãos em Cristo Jesus da Igreja Assembleia de Deus alfa e ómega Chuabo Dembe Quelimane pelas orações, pelos conselhos, pela força e pelo apoio proporcionado durante estes anos da minha estadia nesta cidade.

“O MEU MUITO OBRIGADO”

DECLARAÇÃO E COMPROMISSO DE HONRA

Eu, **Nelson Alberto Muagura** declaro por minha honra que o presente trabalho de licenciatura foi elaborado por mim com base nos recursos referenciados ao longo do texto, e que nunca foi apresentado em qualquer outra universidade para obtenção de nenhum grau acadêmico. O trabalho é original e todas as fontes consultadas para elaboração do mesmo estão referenciadas no texto e nas páginas de referências bibliográficas.

Autor:

(Nelson Alberto Muagura)

RESUMO

A identificação das formas químicas do fósforo, presente nos sedimentos é uma ferramenta útil na avaliação das possíveis fontes deste nutriente para regiões estuarinas, além de possibilitar a identificação dos processos biogeoquímicos que controlam a disponibilidade do fósforo nos ambientes tropicais. O objectivo principal deste trabalho foi de conhecer as concentrações das fracções e formas de fósforo nos sedimentos superficiais do fundo do estuário dos Bons Sinais, Quelimane província da Zambézia. Para alcançar este objectivo, foram seleccionados três pontos que foram georreferenciados por um GPS perfazendo um total de três amostras colhidas em cada ponto, estas amostras foram colectadas no dia 07 de Julho de 2018 por um instrumento (amostrador do fundo) tipo van veen concebido na Escola Superior de Ciências Marinhas e Costeiras. As amostras foram submetidas ao fraccionamento químico do fósforo sedimentar onde foram extraídas fracções inorgânica, formas orgânicas, inorgânicas de fósforo e o fósforo total, PINA, PIA e PI, PO, PT respectivamente usando o método de Williams modificado por, (Burrus *et. al.*, 1990). A concentração destas fracções e formas, foram determinadas após a extracção, por meio de análise espectro fotométrica utilizando reagentes e comprimentos de onda especificados ao longo do trabalho. Onde o estuário dos Bons Sinais indicou a concentração de PT de 270.03mg/Kg a 620.68mg/Kg. O que permitiu classificar estes sedimentos como não poluídos e moderadamente poluídos por apresentarem estas concentrações, isto em função do índice de poluição por fósforo proposto por Cazati *et. al.*, 2008. Enquanto a forma inorgânica variou de 102.01mg/Kg a 241.08mg/Kg e a forma orgânica de 803.66mg/Kg a 1616.93mg/Kg. A mobilidade da fracção inorgânica (PINA) foi superior em contribuição tanto para a forma inorgânico como para o fósforo total seguida da forma orgânica que contribuiu com concentrações elevadas para o fósforo total na amostra do P3, esta fracção é considerada como á mais lábil, indicando que a maior parte do fósforo contido nos sedimentos deste estuário tem potencial para migrar para a coluna de água, esta fracção também resulta das intensas actividades antrópicas. Foi possível observar uma clara diferenciação dos percentuais da fracção PIA em relação ao PT sendo que esta baixa contribuição está associada ao período da colecta das amostras. A diferença observada entre os pontos seleccionados para amostragem é provável que seja derivada dos aportes diferenciados de material a que cada ponto está submetido.

Palavras-chave: Estuário. Sedimentos. Fraccionamento químico do fósforo.

ABSTRACT

The identification of the chemical forms of phosphorus present in the sediments is a useful tool in the evaluation of the possible sources of this nutrient for estuarine regions, besides the identification of the biogeochemical processes that control the availability of phosphorus in tropical environments. The main objective of this work was to know the forms and concentrations of inorganic and organic phosphorus in the surface sediments of the Bons Sinais estuary, Quelimane province of Zambézia. To reach this objective, three points were selected which were georeferenced by a GPS, making a total of three samples collected at each point. These samples were collected on July 07, 2018 by a van (veen) type instrument (bottom sampler) ESCMC-UEM. The samples were submitted to the chemical fractionation of the sedimentary phosphorus where inorganic, organic, inorganic phosphorus and total phosphorus, PINA, PIA and PI, PO, PT fractions were extracted respectively using the modified Williams method (Burrus *et. al.*, 1990). The concentration of these fractions and forms were determined after extraction by photometric spectral analysis using specified reagents and wavelengths throughout the work. Where the estuary of the Good Signals indicated the concentration of PT from 270.03mg / kg to 620.68mg / kg. This allowed the classification of these sediments as unpolluted and moderately polluted because they present these concentrations, as a function of the phosphorus pollution index proposed by Cazati *et al.*, 2008. While the inorganic form varied from 102.01 mg / kg to 241.08 mg / kg and the organic form from 803.66mg / kg to 1616.93mg / kg. The mobility of the inorganic fraction (PINA) was higher in contribution to both the inorganic form and the total phosphorus followed by the organic form that contributed with high concentrations for the total phosphorus in the sample of P3, this fraction is considered to be more labile, indicating that most of the phosphorus contained in the sediments of this estuary has the potential to migrate to the water column, this fraction also results from the intense anthropic activities. It was possible to observe a clear differentiation of the percentages of the PIA fraction in relation to the PT, since this low contribution is associated with the sample collection period. The observed difference between the points selected for sampling is likely to be derived from the differentiated inputs of material to which each point is subjected.

Key words: Estuary. Sediments. Phosphorus chemical fractionation.

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
ESCMC	Escola Superior de Ciências Marinhas e Costeiras
UEM	Universidade Eduardo Mondlane
GPS	Sistema de Posicionamento Global
Uv/Vis	Ultra violeta visível
mg	Miligrama
S	Sul
E	Este
Kg	Quilograma
PINA	Fósforo inorgânico não apatítico
PIA	Fósforo inorgânico apatítico
PO	Fósforo orgânico
PT	Fósforo total
PI	Fósforo inorgânico
P.Fe	Fósforo ligado a oxi-hidróxido de ferro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação dos compostos de ortofosfatos com os oxi-hidroxidos de Fe (II) e Fe (III).....	6
Figura 2: Localização geográfica da área de estudo (Fonte Google Earth)	9
Figura 3: Colecta de amostras de sedimentos	11
Figura 4: Estufa de marca THERMO 250°C, usada para secagem das amostras a esquerda. Balança XS-210 com precisão de 0,001g a direita, usada para a pesagem das amostras	12
Figura 5: Correlação da absorbancia e concentração da solução padrão de fósforo.....	16
Figura 6: Percentual das fracções PINA e PIA em relação ao fósforo inorgânico	17
Figura 7: Percentual das fracções PIA, PIA PO em relação ao fósforo total	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: A tabela indica o resumo e o significado geral das diferentes fracções de fósforo extraídos nos sedimentos superficiais do estuário bons sinais.....	20
Tabela 2: Resultados dos teores das fracções e formas de fósforo nos sedimentos, do estuário bons sinais. Foram expressos em unidade de massa	27

Índice

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
DECLARAÇÃO E COMPROMISSO DE HONRA	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Problematização	2
1.2. Justificativa.....	2
1.3. Objectivos.....	3
1.4. Geral.....	3
1.5. Específicos	3
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Sedimentos estuarinos (superficiais do fundo)	4
2.2. Fósforo.....	4
2.3. Fósforo ligado aos oxi-hidroxido de ferro (P-Fe)	5
2.4. Fraccionamento do fósforo em sedimentos	6
2.5. Fracção do fósforo no ambiente estuarino.....	7
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
3.1. Localização e caracterização da área de estudo	9
3.2. Materiais e Reagentes.....	10
3.3. Materiais.....	10
3.4. Reagentes e soluções	10
3.5. MÉTODOS.....	10
3.5.1. Procedimentos de amostragem (Campo)	11

3.5.3. Fraccionamento do fósforo nos sedimentos	12
3.5.4. Procedimentos usados para extracção das fracções do fósforo nos sedimentos	12
3.5.5. Passos para a extracção de PINA	13
3.6. Passos para a extracção do PIA	13
3.6.2. Passos para a extracção de PI.....	13
3.6.3. Passos para extracção do fósforo orgânico	14
3.6.4. Passos usados para extracção do fósforo total	14
3.6.5. Determinação da concentração do fósforo nos extractos	14
3.7. Índice de poluição por fósforo	15
4. RESULTADOS	16
4.1. Determinação da curva de calibração normal.....	16
4.2. Fracções de fósforo nos sedimentos (PINA E PIA).....	17
4.3. Formas de fósforo nos sedimentos (PI E PO).....	17
4.4. Percentual das fracções PINA e PIA em relação ao PI	17
4.5. Percentual das fracções e da forma orgânica de fósforo em relação ao fósforo total	18
5. DISCUSSÃO	19
5.1. Fósforo inorgânico não apatítico (PINA)	19
5.2. Fósforo inorgânico apatítico	19
5.3. Fósforo inorgânico	20
5.4. Fósforo orgânico	20
6. CONCLUSÃO	22
7. RECOMENDAÇÕES.....	22
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	23
ANEXOS.....	27

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, em virtude do acelerado crescimento urbano das cidades, tem aumentado substancialmente o aporte de cargas poluentes para os ecossistemas aquáticos costeiros, como lagoas, lagos e estuários que são ecossistemas de grande relevância para a manutenção de diversas espécies de animais e plantas. (Marins, 2007).

Os estuários servem como filtros de materiais continentais, actuando como zonas de deposição para alguns compostos químicos (Nurnberg, 1984). No entanto é importante salientar que, estes podem não ser depósitos definitivos, em virtude das alterações do meio sedimentar ou aquático, como resposta a processos erosivos que resultam em remobilização dos materiais depositados. Dentre estes materiais, encontra-se o fósforo que é um nutriente essencial para todas as formas de vida na terra. (Pereira, 2004).

Nos solos e sedimentos geralmente o fósforo está na forma de fosfato (PO_4^{3-} HPO_4^{2-} H_2PO_4^-) ligado a um catião em compostos inorgânicos insolúveis, como fosfato de cálcio simples (Ca_3PO_4)₂ fosfato de alumínio AlPO_4 , fosfato férrico FePO_4 e o fosfato misto $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, denominado apatita ou como componente de moléculas orgânicas (Mendes filho, 2009).

O fósforo sedimentar, está sujeito a várias interações, características e a predominância de diferentes formas de fósforo, por exemplo os sedimentos podem indicar a susceptibilidade de um ecossistema a eutrofização (Coelho *et. al.*, 2004).

A determinação da concentração total de fósforo nos sedimentos não oferece maiores detalhes sobre os processos biogeoquímicos que envolvem a deposição do fósforo, mas a partição geoquímica do fósforo total em inorgânico e orgânico, bem como a percentagem destas fracções, oferece um perfil mais completo da dinâmica do elemento no ecossistema estuarino sedimentar (Nunes, 2013).

Os sedimentos revelam à integração de todos os processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem em um ecossistema aquático, servindo também como um importante banco de dados no estudo da evolução histórica do ecossistema aquático e do terrestre circundante, da bacia hidrográfica (Pereira, 2004).

O objectivo principal deste trabalho, foi de conhecer as concentrações das formas e fracções de fósforo nos sedimentos superficiais do fundo do estuário dos Bons Sinais, Quelimane província da Zambézia. Para alcançar este objectivo, foi seleccionado três pontos que foram georreferenciados por um GPS perfazendo um total de três amostras, colhidas em cada ponto estas amostras foram colectadas no dia 07 de Julho de 2018 por um instrumento (amostrador do fundo). Tipo van veen

concebido na ESCMC-UEM. As amostras foram submetidas ao fraccionamentos químico do fósforo sedimentar onde foram extraídas fracções inorgânica, formas orgânicas, inorgânicas de fósforo e o fósforo total, PINA, PIA e PI, PO, PT respectivamente com diferentes reagentes químicos usando o método de Williams modificado por, (Burrus *et. al.*, 1990).

A concentração destas fracções e formas foram determinadas após a extracção, por meio de análise espectrofotométrica utilizando reagentes e comprimentos de onda especificados ao longo do trabalho.

1.1. Problematização

Nos estuários o fósforo encontra-se associado de várias formas nos sedimentos, mas os problemas que hoje afligem este meio ambiente são decorrentes de um conjunto de fontes de poluição que ocorrem de modo isolado, causando o desequilíbrio dos ecossistemas, sabendo que os ecossistemas estuarinos desempenham um papel essencial na manutenção da biodiversidade marinha e apresentam uma elevada importância biológica, socioeconómica sobre a produtividade primária e da biomassa (Pereira, 2004) sabendo que o estuário dos Bons Sinais recebe poluente vindo de várias fontes.

A falta de informações relativamente aos níveis das formas e fracções de fósforo nos sedimentos do estuário dos bons sinais na área da poluição marinha, despertou a curiosidade para desenvolver um estudo com objectivo de ter um conhecimento sobre o fósforo no estuário Bons Sinais.

- *Quais são os níveis de concentração do fósforo nos sedimentos superficiais do fundo do estuário Bons Sinais Quelimane;*
- *Qual é a forma ou fracção mas predominante do fósforo nestes sedimentos.*

1.2. Justificativa

Os estuários recebem efluentes naturais assim como antropicos, o que contribui para o aumento de várias formas de compostos orgânicos e inorgânicos, que grande parte destes vai se depositando no fundo dos estuários reservando-se nos sedimentos, o estudo da qualidade de água e dos sedimentos estuarinos constitui um importante instrumento de análise para subsidiar a implementação de projectos relacionados a sistemas estuarinos. (Marins, 2007). Ainda o mesmo autor diz que estes estudos também adquirem um carácter especial em sistema estuarinos, os quais constituem zonas de alta produção primária, no entanto os processos que ocorrem nos estuários podem ser influenciado negativamente com as actividades praticadas ao longo dos percursos dos rios e nos estuários e o

aumento do nível do mar. Actualmente entram também em contexto as mudanças climáticas, que promovem alterações nos ciclos dos elementos químicos no estuário.

Sabendo que este estuário está em uma área rural onde há efluentes proveniente de actividade antrópicas assim como naturais, contribuindo para elevação das concentrações de compostos (orgânicos e inorgânicos) como o “fósforo” para o estuário, desequilibrando assim o funcionamento normal deste ecossistema aquático. Com este trabalho pretendo conhecer as concentrações das fracções e das formas de fósforo que estão associadas nos sedimentos superficiais do fundo e através dos resultados classificar os sedimentos quanto a poluição por fósforo.

1.3. Objectivos

1.4. Geral

- Conhecer as concentrações das fracções e formas do fósforo nos sedimentos superficiais do fundo do estuário dos Bons Sinais.

1.5. Específicos

- Determinar as fracções e as formas de fósforo nos sedimentos superficiais do fundo do estuário dos Bons Sinais;
- Determinar as concentrações das fracções e das formas de fósforo nos sedimentos superficiais do fundo do estuário dos Bons Sinais;
- Conhecer a forma e fracção do fósforo mas predominante nos sedimentos;
- Avaliar os sedimentos quanto ao índice de poluição por fósforo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Sedimentos estuarinos (superficiais do fundo)

Os sedimentos do fundo é por definição, todo o material não consolidado constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, que são transportado pela água, ar ou gelo e redistribuído ao longo das vertentes da bacia de drenagem, sob interação constante e contínua dos processos de intemperismo e da erosão (Mudroch e Macknight, 1991). Os sedimentos revelam à integração de todos os processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem em um ecossistema aquático, servindo também como um importante banco de dados no estudo da evolução histórica do ecossistema aquático e do terrestre circundante, a bacia hidrográfica (Pereira, 2004).

2.2. Fósforo

O fósforo é um elemento essencial para o enriquecimento em matéria orgânica e actua como factor que limita á produção primária dos ecossistemas aquáticos. Assim, o fósforo possui um papel ecológico importante no desenvolvimento do processo de eutrofização, que gera modificações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio aquático, assim como perdas da sua produtividade e biodiversidade. Com isso os processos que envolvem o fósforo nos sedimentos são importantes, pois com eles determinam-se os impactos ambientais (Baturin, 2003).

O fósforo em condições naturais pode aparecer sob as seguintes formas: fósforo inorgânico não apatítico, fósforo inorgânico apatítico e fósforo orgânico. O estudo do ciclo biogeoquímico do fósforo em sistemas estuarinos constitui uma excelente ferramenta para o diagnóstico da qualidade ambiental, auxiliando também, os gestores ambientais em suas acções de preservação e manejo. O conhecimento das formas inorgânicas e orgânicas do fósforo em sedimentos fornece importantes informações sobre seu comportamento biogeoquímico (Protazio *et. al.*, 2004).

A mineral apatita é a principal fonte natural de fósforo para o ambiente e engloba 95% de fósforo presente na crosta terrestre. Os processos intempericos actuantes sobre esse mineral acarretam na libertação de fosfatos e estes são transportados para outros compartimentos. O fosfato libertado pela rocha ou pelo mineral sob acção de intemperismo é carregado pelas águas de escoamento superficial e atingem diferentes ecossistemas aquáticos, (Protazio *et. al.*, 2004).

A compressão de algumas reacções químicas que ocorrem no intemperismo é importante para o conhecimento das principais formas de fósforo disponíveis nos sistemas costeiros. O fósforo

contido no material de origem de solo encontra-se na forma de minerais, com predomínio de fosfatos (Berbel, 2008).

Por ter a capacidade de formar compostos solúveis, o fósforo é facilmente carregado pela chuva para os rios e lagos, sendo justamente nessa etapa que podem ocorrer vários danos ao meio ambiente, pois se um excesso de compostos nitrogenados e fosfatados, que são largamente utilizados como fertilizante, entra em um lago ou rio, esses nutrientes podem causar aumento da população bacteriana e algas verdes (fotossintética), originando o processo de eutrofização. De acordo com Santos,(2001), o nitrogénio, assim como o fósforo, também é um elemento regulador deste processo, já que os demais nutrientes essenciais normalmente estão presente em quantidades não limitante nas águas e Santos ainda diz que dentre esses dois, o fósforo é considerado o elemento chave para o desencadeamento da eutrofização, pois algumas espécies têm a capacidade de fixar o nitrogénio atmosférico.

Nos solos e sedimentos geralmente o fósforo está na forma de fosfato (PO_4^{3-} HPO_4^{2-} H_2PO_4^-) ligado a um catião em compostos inorgânicos insolúveis, como fosfato de cálcio simples $(\text{Ca}_3\text{PO}_4)_2$ fosfato de alumínio AlPO_4 , fosfato férrico FePO_4 e o fosfato misto $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, denominado apatita ou como componente de moléculas orgânicas (Mendes filho, 2009).

2.3. Fósforo ligado aos oxi-hidroxido de ferro (P-Fe)

A transferência de fósforo da solução para a fase sólida, na qual este elemento está mas estável e intensa por meio do processo de adsorção química ou específicas com óxidos de Ferro e Alumínio em que os grupos OH^- e $-\text{OH}_2^+$ ligados monocordenadamente ao metal (Fe e Al) são trocados pelos fosfatos. Os (FeOOH) são os compostos de maior competência na remoção dos iões fosfatos na coluna de água em direcção ao sedimento (Slomp *et. al.*, 1996).

A libertação dos iões fosfatos depende do estado de oxidação do ferro. Os iões de Fe^{3+} podem formar hidróxidos insolúveis que possuem grande capacidade de imobilizar iões fosfatos, enquanto os iões Fe^{2+} não formam hidróxidos insolúveis e permanecem em solução (Esteves, 1988).

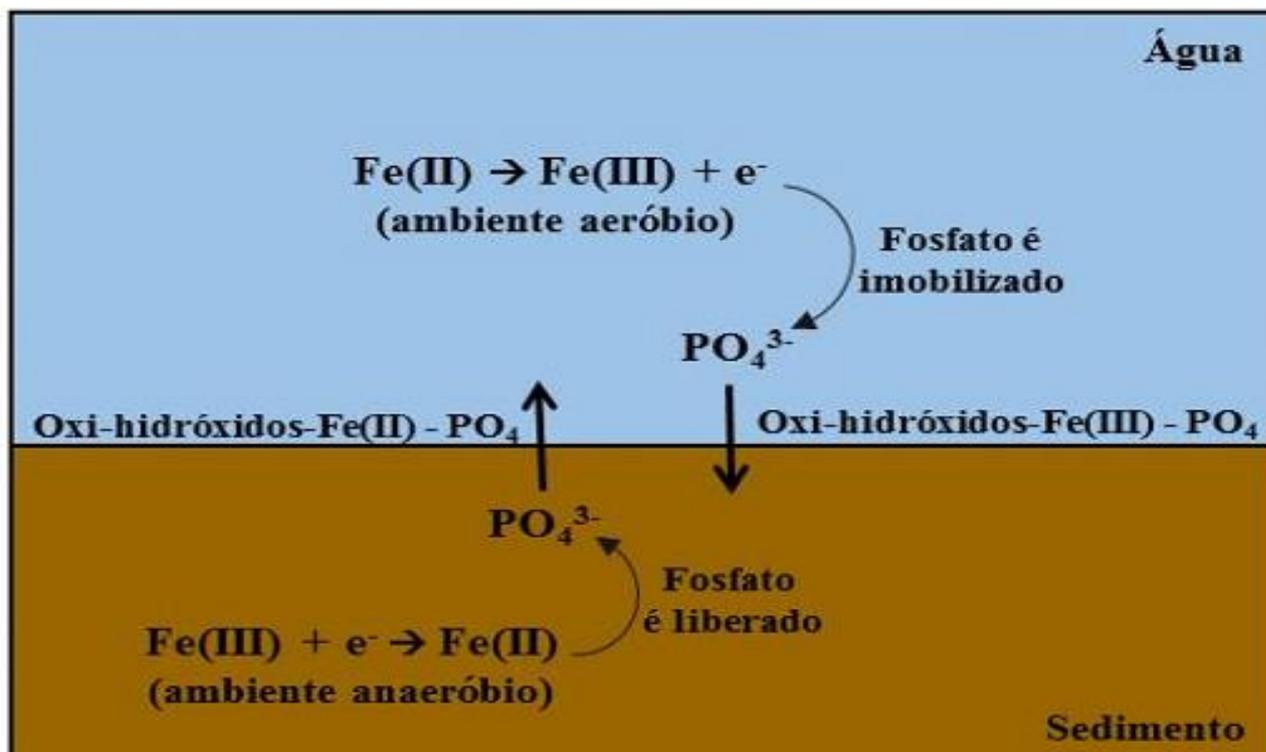


Figura 1: Formação dos compostos de ortofosfatos com os oxi-hidroxidos de Fe (II) e Fe (III)

Quando o fosfato é adsorvido nos oxi-hidroxidos de ferro podem ocorrer a formação autigênica de alguns minerais por processos diagenéticos como hematita [Fe_3O_2] goetita [FeO(OH)]. A síntese destes minerais ou aprisionamento do fósforo pelos oxi-hidroxidos de ferro no compartimento sedimentar fazem com que a produtividade biológica seja afectada, pois poderá ocorrer uma depleção ou incremento nas concentrações de fosfatos (Golterman, 2001).

2.4. Fraccionamento do fósforo em sedimentos

O fósforo pode ser encontrado no sedimento sob varias espécies, o que determina sua dinâmica na interface água/sedimento. Estas espécies podem ser agrupadas em fracções que se distribuem no sedimento, modificando sua importância ambiental (Nunes, 2013). O mesmo autor diz para se obter um maior entendimento sobre a distribuição do fósforo nos ecossistemas aquáticos, deve-se dar ênfase a determinação de suas formas químicas no sedimento de acordo com as características físicas (tamanho, solubilidade), biológicas (biodisponibilidade) e principalmente as químicas energia de ligação e reactividade.

A determinação da concentração total de fósforo nos sedimentos não oferece maiores detalhes sobre os processos biogeoquímicos que envolvem a deposição do fósforo, mas a partição geoquímica do fósforo total em inorgânico e orgânico, bem como a percentagem destas fracções, oferece um perfil mais completo da dinâmica do elemento no ecossistema estuarino sedimentar (Nunes, 2013).

2.5. Fracção do fósforo no ambiente estuarino

A fracção orgânica de fósforo encontrada em sedimentos estuarinos é resultado da contribuição de diferentes fontes naturais; sua variabilidade de composição dificulta a identificação e quantificação de seus constituintes. Além disto, o fósforo orgânico é constantemente modificado em sua essência pelos processos de degradação e transito na interface água/sedimento a fracção orgânica é a forma de fosfato que está vinculada ao tecido animal ou vegetal (fosfatos ligados organicamente), formado principalmente por processos biológicos, isso implica dizer que dejectos de animais, esgotos domésticos e restos de alimentos contribuem para o acúmulo de fósforo orgânico no meio aquático, também pode ser formado a partir de ortofosfato (devido aos processos biológicos), (Levesque & Schinitzer, 1967).

O fósforo encontra-se na fracção inorgânico ligado aos óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, e manganês; associado ao cálcio e ao material orgânico. Estas fracções podem ser libertadas dos sedimentos para a coluna de água (Paula Filho, 2004).

Sedimentos finos apresentam alta afinidade com os metais quando comparados com a fracção areia, pois as argilas apresentam uma maior área superficial, favorecendo os fenómenos de adsorção. O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, e seus compostos são encontrados em todos os corpos de água, mesmo que em concentrações reduzidas. (Salomons e Förstner, 1984).

As interacções do fósforo com os grupos funcionais de superfície das partículas do sedimento de fundo estão relacionadas com o comportamento químico dos grupos funcionais de superfície, características do íon reagente e das condições do meio, determinando a capacidade de adsorção, favorecendo o entendimento da capacidade desse sedimento em reter com maior ou menor energia o fósforo (Ranno *et. al.*, 2007).

Tabela 1: a tabela indica o resumo e o significado geral das diferentes fracções de fósforo extraídos nos sedimentos superficiais do estuário bons sinais. Spivakov,(1999).

FORMAS DE FÓSFORO	DESCRIÇÃO
Fósforo total PT	Indica o estoque total de fósforo.
Fósforo inorgânico não apatítico PIA	Indica fósforo ligado a oxi-hidróxido de Fe e Al.
Fósforo inorgânico apatítico PIA	Indica fracção de fósforo ligado ao Cálcio.
Fósforo orgânico PO	Indica fósforo ligado ao material vivo e em Decomposição.

Portanto para Ranno *et. al.*, (2007) essas fracções de fósforo ocorrem em todos os sedimentos, no entanto, existe uma variação na proporção entre as formas de fósforo em função das características físico-químicas (oxigénio, pH, carbonatos e oxi-hidróxidos de ferro) dos solos e sedimentos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Localização e caracterização da área de estudo

O estuário do rio dos bons sinais localiza-se na província da Zambézia, no distrito de Quelimane entre as coordenadas 17°57'00.55'' S e 36°54' 36.83''E. Ocupa uma área total estimada em 60 km², sendo 30 km de comprimento e 2 km de largura.

O ambiente estuarino consiste em dois rios principais (Licuár e Cuácua) e outros canais secundários que contribuem no transporte de massas de água para o estuário. O estuário é cercado por florestas de mangais, ao longo dos rios e canais verifica-se influência das actividades humanas. O seu fundo é maioritariamente constituído por argila, ocorrendo com frequência bancos de areia e ilhas (Nataniel, 2010).

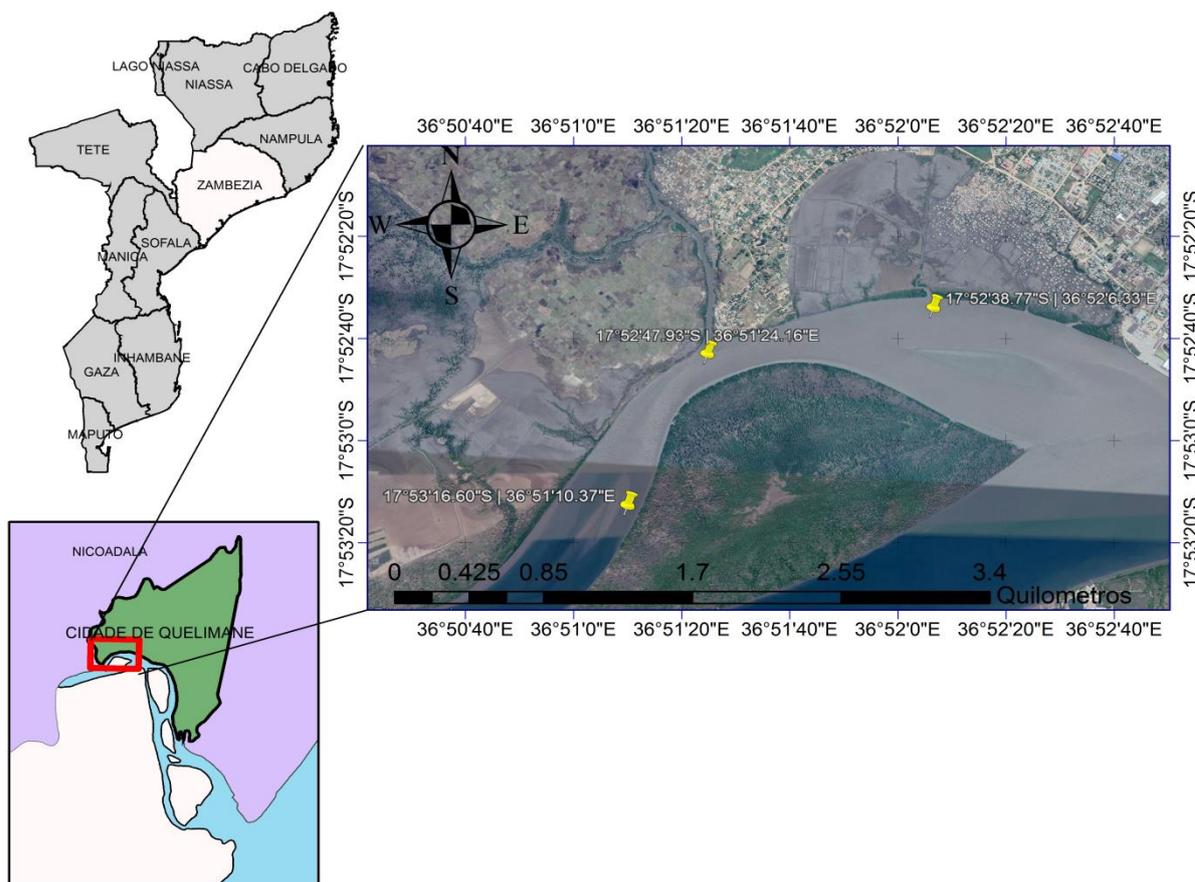


Figura 2: Localização geográfica da área de estudo (Fonte: Google Earth)

3.2. Materiais e Reagentes

3.3. Materiais

- Mufla, usada para calcinação
- Papel de filtro; *usado para separar extracto do resíduo;*
- Bequer, Pisseta e Burreta;
- Balões volumétricos;
- Erlenmeyers; usadas para colocar amostras para extracção;
- Pipetas volumétricas; *auxilio na adição dos extracto ou reagente*
- Provetas graduadas;
- Cadinhos; Usadas para secagem na estufa “ amostra”
- Espectrofotômetro UV-Visível;
- Sacos plásticos de polietileno, usadas para armazenar as amostras
- Computador,
- Google earth pró, usado para descrever a rea de estudo
- Software X Powder versão. 2010. 01. 35 pro. Usado para calcular e plotar tabelas e gráficos.

3.4. Reagentes e soluções

- Solução de molibdato de ácido de amónio: *reagente usado para reagir com os fosfatos,*
- Ácido ascórbico sólido à 99% : *é usado para reduzir o fósforo molibdato formado na reacção;*
- Tartarato de antimónio e potássio: *reagente usado para catalisar a reacção,*
- Ácido clorídrico (HCl) à 37% e 6N: *é usado para dissolver os sedimentos,*
- Água destilada: *lavagem dos materiais,*
- Ácido ortofosfórico (H₃PO₄) à 85%
- Hidróxido de sódio (NaOH) à 30%, e à 0,025N: *usada para digestão dos sedimentos.*

3.5. MÉTODOS

A realização deste trabalho consistiu em uma saída de campo, Para o estudo foram seleccionados três pontos de amostragem nomeadamente P1 canal localizado no bairro dos pescadores (Os pontos foram escolhidos por serem zonas onde á actividade antropica é significativa, P2 local próximo a

ilha de inhassunge e o P3 canal existente na zona de ocorrência de bancos de area. Os pontos foram georreferenciados com um GPS modelo Astro Garmin, e em cada amostra foram obtidas e analisadas duas fracções inorgânicas e sua forma, fósforo orgânico e fósforo total, totalizando cinco para cada ponto e quinze para todo o estudo.

3.5.1. Procedimentos de amostragem (Campo)

Para colecta dos sedimentos da superfície do fundo do estuário do rio dos Bons Sinais, dos três pontos seleccionados foi possível a bordo de uma embarcação, usando-se um amostrador de fundo do tipo (van veen) que este foi ancorado verticalmente na coluna de água até ao fundo do substrato, que sentindo o fundo este fecha e recolhe sedimentos (Figura 3). A colecta de sedimento foi realizada no dia, 07 de Julho de 2018 pelas 09horas no estágio da maré vazante.



Figura 3: Colecta de amostras de sedimentos.

3.5.2.Procedimentos laboratoriais

Após a recolha das amostras de sedimentos, foram armazenadas em sacos plásticos de polietileno bem etiquetados, e levadas ao laboratório de solos da Escola Superior de Ciências Marinhas e Costeiras (ESCMC), onde foram secas na estufa durante 24horas a 60°C. (Figura 4) e foram pesadas cada amostra 5Kg de sedimentos.



Figura 4: Estufa de marca THERMO 250C, usada para secagem das amostras a esquerda. Balança XS-210 com precisão de 0,001g a direita, usada para a pesagem das amostras.

Depois de terem sido secas, as amostras foram levadas para o laboratório de solo na Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal da UEM em Maputo, usando á balança analítica (Figura 4 lado direito) pesou-se 0,40g de sedimentos para extracção das fracções e das formas de fósforo nos sedimentos do estuário dos Bons Sinais.

3.5.3. Fraccionamento do fósforo nos sedimentos

Para avaliar o risco de eutrofização do fósforo é necessário saber não somente o estoque total deste elemento nos sedimentos aquáticos mas a sua distribuição entre as diferentes fases do sedimento. Para isso foi usado o método químico de extracção. Este método procura diferenciar o estoque total de fósforo nos sedimentos nas seguintes fracções: P associado a óxidos e hidróxidos de ferro manganês e alumínio; associado ao cálcio.

3.5.4. Procedimentos usados para extracção das fracções do fósforo nos sedimentos

As análises de fraccionamento de fósforo consistiram na determinação da fracção PINA (Fósforo inorgânico não apatítico fósforo ligado a óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn) e da fracção PIA (Fósforo inorgânico apatítico, ligado ao Ca) baseando-se no método de Williams modificado Por (Burrus *et. al.*, 1990).

3.5.5. Passos para a extracção de PINA

1º Passo: Foram colocados 0,40g de sedimentos numa solução de 20mL de NaOH a 1M e agitada numa mesa agitadora durante 16horas, a temperatura ambiente.

2º Passo: Centrifugou-se em 15min a 3000 rpm.

3º Passo: Misturou-se 10mL do extracto com 4mL de HCl a 3,5M e foi colocado a repousar durante 16 horas.

4º Passo: Centrifugou-se o extracto para obtenção da fracção PINA.

3.6. Passos para a extracção do PIA

1º Passo: Foram colocados 0,40g de sedimento numa solução de 20mL de NaOH a1M e agitada numa mesa agitadora durante 16horas,

2º Passo: Extraiu-se o resíduo,

3º Passo: Colocou-se numa solução de 20mL de HCl a 1M, e agitada numa mesa agitadora durante 16horas.

4º Passo: Centrifugou-se o extracto durante 15min a 300rpm para obtenção do extracto PIA.

3.6.1. Procedimentos usados para extracção das formas de fósforo nos sedimentos

Apôs a digestão foi separado o resíduo para sua calcinação e uma nova digestão, e foi centrifugado o extracto para obtermos a forma orgânica. O extracto que sobrou da primeira digestão e separação do resíduo, foi centrifugado para obtenção da forma inorgânica, como ilustram os procedimentos a seguir:

3.6.2. Passos para a extracção de PI

1ºPasso: 0,40g foram colocadas numa solução de 20mL de HCl a 1M, agitada numa mesa agitadora durante 16h a temperatura ambiente.

2ºPasso: Centrifugou-se em 15min a 3000 rpm para extracção do extracto inorgânico.

3.6.3. Passos para extracção do fósforo orgânico

1º Passo: Colocou-se 0,40g de sedimento numa solução de 20mL de HCl a 1M e agitada numa mesa agitadora durante 16h a temperatura ambiente.

2º Passo: Extraiu-se o resíduo e fez-se a calcinação a 450°C, durante 3horas.

3ºPasso: Colocou-se numa solução de 20mL de HCl a 1M e agitada numa agitadora durante 16h a temperatura ambiente.

4ºPasso: Centrifugou-se para obtenção do extracto fósforo orgânico.

3.6.4. Passos usados para extracção do fósforo total

1º Passo: Calcinação de 0,40 g de sedimentos a 450°C durante 3horas;

2º Passo: Colocou-se em uma solução de 20mL de HCl a 3,5M e agitada numa mesa agitadora durante 16H;

3º Passo: Centrifugou-se para obtenção do extracto de fósforo total.

3.6.5. Determinação da concentração do fósforo nos extractos

Ao final dos diferentes extractos das fracções e formas de fósforo obtidos (PINA, PIA, PI, PO e PT), foram determinadas as concentrações do fósforo por espectrometria de Uv/Vis a um comprimento de onda de 800nm. Para isso foram preparadas as soluções padrão de fósforo (KH_2PO_4), nas seguintes concentrações: 0,0 (branco) 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mg/L-1. O método utilizado para determinar as concentrações foi azul de molibdato, descrita por Hansen e Koroleff, (1999).

As amostras e os padrões foram tratados com solução de molibdato de ácido de amónio e ácido ascórbico, após o desenvolvimento das misturas (30 minutos depôs), as soluções tomaram da cor azul, em seguida efectuou-se a leitura das absorbâncias dos padrões e das amostras na seguinte sequência: ensaio em branco, solução padrão, e finalmente soluções amostras. Os cálculos foram efectuados levando-se em consideração as diluições e a massa do sedimento utilizada, e os resultados foram expressos em mg/Kg.

Para o processamento de dados para plotagem de gráficos e cálculos das concentrações das fracções e das formas de fósforo foi usado a folha de cálculo Microsoft Excel (2010) no ambiente Windows 7 ultimate.

3.7. Índice de poluição por fósforo

Para avaliar o grau de contaminação por fósforo nos sedimentos superficiais do fundo do estuário Bons Sinais utilizou-se o índice proposto por Cazati *et. al.*, (2008). Desenvolvido para ambientes lacustres. Segundo esta classificação sugerida por estes autores, os ambientes que apresentam concentrações de PT no sedimento <500mg/Kg são considerados não poluídos; entre 500 <PT <1300mg/Kg são moderadamente poluídos; e acima de 1300mg/Kg são considerados altamente poluídos.

4. RESULTADOS

4.1. Determinação da curva de calibração normal

Mediante as absorbâncias e as concentrações dos padrões foi possível obter o gráfico a curva de calibração, e foi determinada a seguinte equação ($y=0.797x+0.027$). Como ilustra a Figura 5.

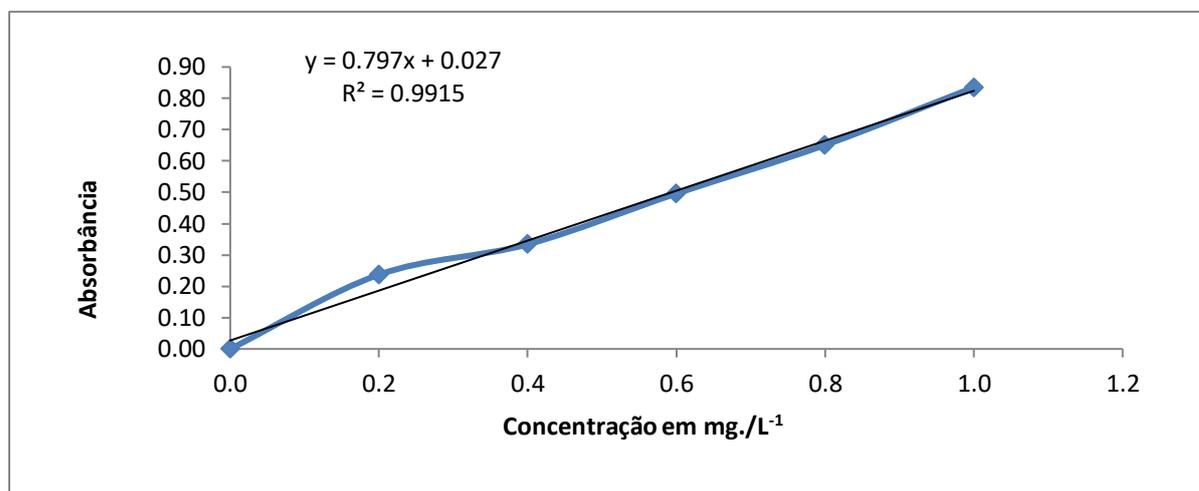


Figura 5: Correlação da absorbância e concentração da solução padrão de fósforo.

A respectiva equação linear permitiu determinar as concentrações efectivas do fósforo nos sedimentos. As absorbâncias obtidas durante a construção da curva se mostraram coerentes, uma vez que, o coeficiente de determinação desta equação encontrou-se muito próximo a 1 ($R^2=0.9915$).

Tabela 2: Resultados das concentrações das fracções e formas de fósforo nos sedimentos, do Estuário Bons Sinais. Foram expressos em miligrama por quilograma.

Fracções/	PINA	PIA	PI	PO	PT
Amostras	mg/Kg				
Ponto 1	891.66	301.88	241.8	803.66	620.68
Ponto 2	1425.66	453.33	241.8	947.45	453.31
Ponto 3	612.71	140.27	102.1	1616.93	270.03

4.2. Fracções de fósforo nos sedimentos (PINA E PIA)

Quanto as fracção analisadas neste estudo a fracção PINA teve concentrações bem diferenciada “concentrações elevadas”, em todos pontos amostrados isto, em comparação com a fracção PIA que apresentou concentrações baixas relativamente a fracção PINA, em todos os seus pontos de amostragem, com isso da para destacar a fracção PINA que contribuiu com concentrações elevada para a forma inorgânica. (Figura 6)

4.3. Formas de fósforo nos sedimentos (PI E PO)

Das formas de fósforo analisadas neste trabalho a forma inorgânica teve concentrações mais baixas no estudo todo comparando com a forma orgânica (PO), esta forma que apresentou concentrações variáveis em todos pontos de colecta. (Figura 7).

4.4. Percentual das fracções PINA e PIA em relação ao PI

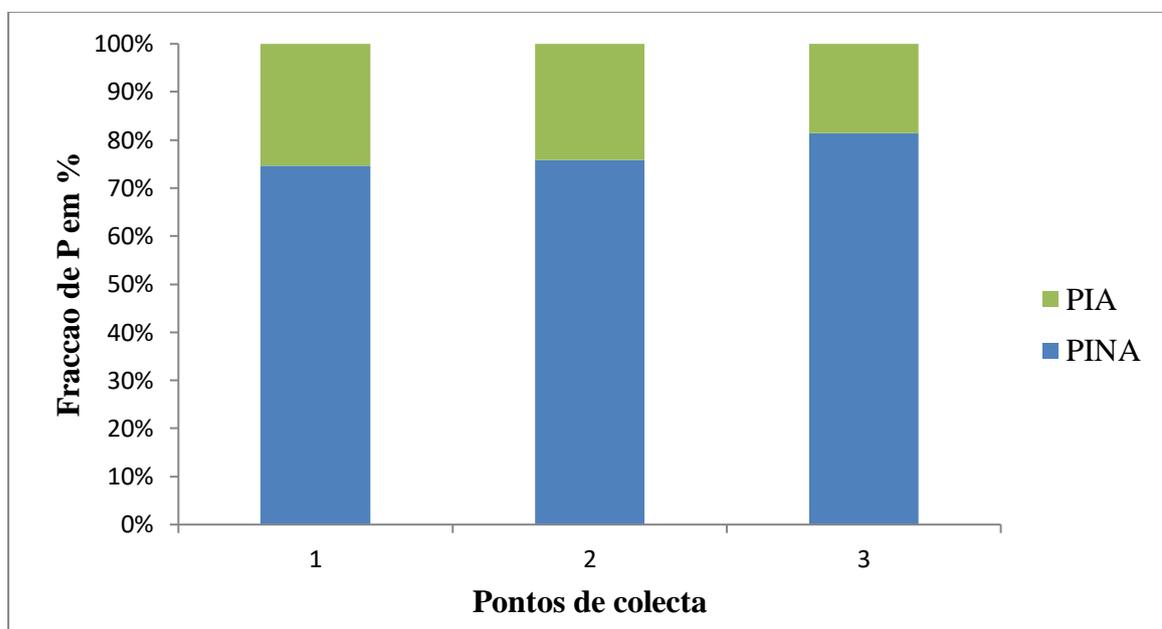


Figura 5: Percentual das fracções PINA e PIA em relação ao fósforo inorgânico.

A mesma fracção PINA foi a que se destacou com maiores percentagens para o fósforo total no estuário dos Bons Sinais. A Figura (7) mostra a contribuição das fracções e da forma orgânica de fósforo, Onde a forma orgânica teve concentrações baixas com excepção para o P3 onde possui a concentração maior em relação as fracções inorgânicas, mas dentre as fracções, PINA foi a maior, com isto pode se dizer que o estuário do Rio dos Bons Sinais tem mais potencial para reter fracções de fósforo nos sedimentos, porque tanto para a forma inorgânica a fracção PINA teve uma participação maior.

4.5. Percentual das fracções e da forma orgânica de fósforo em relação ao fósforo total

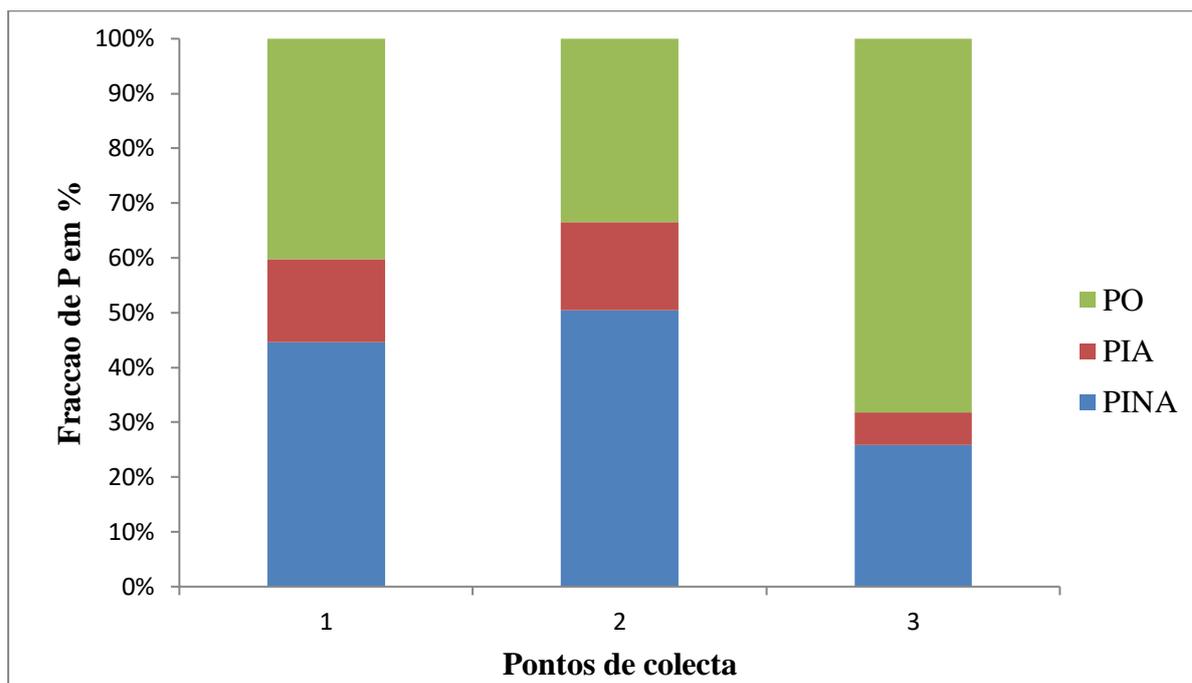


Figura 6: Percentual das fracções PIA, PIA e PO em relação ao fósforo total

4.5.1. Índice de poluição por fósforo

Com base no índice de poluição por fósforo em sedimentos, proposto por Cazat apud Zhang *et al.*, (2008). Os pontos de amostragem feitos no Estuário do Rio dos Bons Sinais as concentrações de PT variaram de 270 a 620.68mg/Kg. Onde o P (3) teve a concentração de 270 mg/Kg e o P (2) teve a concentração de 451.31mg/Kg, o P (1) foi a que se destacou com maior concentração em todos estes pontos com cerca de 620.68mg/Kg o que torna sedimentos destes pontos como não poluído e moderadamente poluídos respectivamente, o ponto três apresenta concentração mais baixa, que podem ser justificadas pelas baixas contribuições das fracções PINA e PIA em relação a PO.

5. DISCUSSÃO

O fósforo apresenta tendência a acumular-se nos sedimentos das regiões estuarinas, em virtude da precipitação do fósforo particulado, com o aumento de salinidade e pH (Reddy *et al.*, 1999). Esse facto associado ao seu ciclo, que ocorre entre as rochas, a água e os seres vivos, com pouca contribuição de um componente gasoso, contribui para que o fósforo em sedimentos possa ser utilizado como parâmetro para se avaliar a entrada deste nutriente nos corpos hídricos por actividades antrópicas (Owens e Walling, 2002).

5.1. Fósforo inorgânico não apatítico (PINA)

Os incrementos nas concentrações de fósforo ligado ao ferro e alumínio estão associados à origem antrópicas, sendo enfatizada a fracção ligada ao ferro como um indicativo de contaminação das áreas. Outra possibilidade poderia estar relacionada a origem do material aluvial de Quelimane que contém frequentemente o mineral ilmenite, rico em óxidos de ferro (Scholten, 1987). Esta hipótese é reforçada por Ibraimo, (2014) ao afirmar que as rochas e solos da Província da Zambézia são ricas em óxidos de ferro e estes óxidos são também abundantes em vários solos tropicais, tendendo a concentrações elevadas. Estas observações feitas podem nos levar a dizer que o estuário apresenta-se como potencial receptor de fósforo. Uma vez que esta possibilidade está em concordância com a área de estudo, pois está localizada em Quelimane, Província da Zambézia na região tropical. Sabendo que a retenção ou imobilização dos iões fosfatos dependem do estado de oxidação do ferro.

Em quanto que Ruttenberg e Goni (1997) em seu estudo observaram que aumentos relativos desta fracção PINA estariam associados a fontes terrigenas de fósforo, onde disseram também que esta fracção apresenta maior afinidade com sedimentos de grão fino, por estes possuírem maior superfície de afinidade para adsorção de ferro, facto verificado por Berner e Rao (1997). Mas a biodisponibilidade e a solubilidade desta fracção podem ser os factores que tornam esta fracção reduzida nestes ambientes Smil,(2000). Com esta afirmação pode se justificar a menor concentração encontrada no P (3).

5.2. Fósforo inorgânico apatítico

Teores baixos desta fracção de fósforo são comuns de ocorrer nestes ambientes devido essa espécie ser muito instável e de fácil ligação superficialmente em sedimento, o que faz com que a constante movimentação de massas de águas facilitem na remoção destes nos sedimentos reduzindo assim a

sua concentração, em seu estudo Brepohl, (2000) encontrou concentrações baixas similar ao encontrado neste estudo e afirmou que esta fracção aumenta com o aumento da salinidade, o momento da amostragem pode ter contribuído para esta baixa concentração visto que as amostras foram colectadas no momento da vazante onde os materiais são transportados do continente para o estuário, factor este que pode estar em concordância para estas baixas concentrações. Para Span, (1990) diz que, esta fracção de fósforo é ligada ao cálcio conhecida como (PIA) representa os iões de ortofosfato incluídos na estrutura cristalina de apatita não sendo, portanto biodisponível.

5.3. Fósforo inorgânico

Allongi *et al.*, (1992) Concluíram que a forma inorgânica de fósforo em ambientes redutores tende a libertar o fósforo inorgânico total para o meio aquático, reduzindo assim a sua concentração. Esta forma de fósforo no estuário foi a que apresentou concentrações mais baixas, o que provavelmente esteja relacionado com o ambiente como afirmado por Allongi que este ambiente seja redutor por apresentar concentrações baixas e entrarem em concordância com o verificado pelo autor em seu estudo onde concluíram que uma vez em solução, o mesmo pode ser retido fortemente por adsorção nas partículas de argilas entretanto é provável que estas concentrações baixas estejam em concordância com o autor.

5.4. Fósforo orgânico

A forma orgânica de fósforo encontrada em sedimentos estuarinos é resultado da contribuição de diferentes fontes naturais; sua variabilidade de composição dificulta a identificação e quantificação de seus constituintes, por isso é que Fabre *et al.*, (1999) em seu estudo, verificaram que o aporte de fósforo orgânico sedimentar proveniente é influenciado pelos diferentes estágios do ciclo de vida do mangal facto verificado no Estuário do Rio Sinnmamary, situado na Guiana Francesa pelos autores, uma vez que os pontos amostrais e o estuário em estudo são constituído por mangais ao longo das margens Timba, (2014). Este facto pode estar em concordância com as concentrações encontradas nestes pontos. Assim, como Zhang *et al.*,(2010) em seu estudo pode relacionar variação desta forma de fósforo com a predominância de argila, que são partículas maioritária no estuário dos bons sinais, onde pode verificar uma concordância significativa entre a argila e fósforo orgânico, resultados estes que podem subsidiar estas concentrações encontradas nestes pontos amostrais.

A percentagem dos teores das fracções PINA e PIA do fósforo frente ao teor da forma inorgânica de fósforo nos sedimentos do fundo do estuário estão descritas na (Figura 6).

Pellens *et al.*, (1998) em seu estudo disseram que a fracção PINA evidencia contribuição continental enquanto a fracção PIA contribuição marinha. Os resultados encontrados neste estudo possivelmente podem estar em concordância com o autor uma vez que as amostras foram colectadas no momento da vazante, o que pode ter contribuído para baixa concentração da fracção PIA. Mas estas baixas concentrações foram relacionadas ao ambiente e por estar relacionada a estrutura cristalina da apatita em estudo feito por Protazio *et al.*, (2004).

Uma vez que a fracção PINA é semelhante em quase todos os pontos amostrados, oscilando em torno de 70% do fósforo inorgânico. Se adoptarmos o principio de que a fracção PINA é aquela que possui maior labilidade diante de alterações químicas, como potencial redox e pH, para disponibilizar o seu estoque de fósforo para água intersticial. Em condições de depleção de oxigénio, os óxidos de Fe e Al podem libertar o fósforo para o curso hídrico (Schenato, 2009; Sondergaard *et al.*, 2003). Isso ocorre principalmente para os óxidos de Fe e Al mal cristalizados, aumentando a capacidade de dessorção de fósforo. Como esta fracção é predominantemente maior para PI e PT nos sedimentos (Figura 6 e 7). Em determinadas condições poderá haver a libertação do fósforo para a coluna, favorecendo o processo de eutrofização.

A percentagem da forma orgânica do fósforo frente ao fósforo total, descrita na (Figura 7) foi menor em quase todos os pontos de amostragem. Com esta menor contribuição da forma orgânica que possivelmente esteja relacionada com a forte influência do canal principal e secundário (rios) como fonte da fracção PIA e a forma inorgânica para o estuário, em todas áreas, a influência terigena é notada pela predominância da fracção PINA e PIA em relação ao PO, em geral com valores acima de 30%. Devido a afinidade que os fosfatos têm com o tamanho dos sedimentos, este comportamento demonstra que os oxi-hidroxidos são os principais controladores da imobilização ou mobilização do fósforo nos sedimentos do estuário Bons Sinais. A relação entre a retenção dos fosfatos e o tamanho das partículas estão bem estabelecidas nos trabalhos de Rao e Berner, (1997); Slomp *et al.*, (1998).

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados observados e a discussão em torno do trabalho, apresenta-se as seguintes conclusões:

- Os sedimentos do estuário apresentam concentrações baixas de fósforo total;
- O estuário apresenta sedimentos não poluídos e moderadamente poluído;
- Os sedimentos do estuário têm forte capacidade de reter fracções de fósforo;
- O estuário é susceptível a eutrofização.

7. RECOMENDAÇÕES

Para os próximos estudos relacionados ao fraccionamento químico do fósforo no estuário dos bons sinais Quelimane recomenda-se que se dê continuidade a pesquisa sobre:

- Estudo da correlação das fracções de fósforo com a granulometria dos sedimentos;
- Estudar a fracção do fósforo sedimentar com a profundidade, usando os testemunho de sondagem (PVC) para colecta de amostras;
- Ampliar mas o campo de amostragem.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Alongi, D. M., Boto, K. G., Robertson, A. L. (1992). *Nitrogen and Phosphorus Cycles*.
- Baturin., (2003). *Phosphorus cycle in the ocean. Lithology and Mineral Resources*, Vol. 38, N. 2, p. 101- 119.
- Berner, R. A., & Rao, J. L. (1994). *Phosphorus in Sediments of the Amazon river and Estuary: Implications for the Global flux of Phosphorus to the Sea*. *Geochemica et Cosmochimica Acta* .58 (10)2333-2339.
- Burrus, D. R., Thomas, J., Dominik, J. P.(1990). *Seasonal the Livery of the Particulate form of Phosphorus to Lake Geneva from the Upper Rhone River*. *Vernet Aquat. Sci.* 52, P. 221-235.
- Brepohl, D. C. (2000). *Fósforo Intercâmbio entre água e o Sedimento de uma Enseada rasa Estuarina com o aporte Antrópico no Estuário da Lagoa dos Patos (RS-Brasil)*. Dissertação de mestrado. Pós graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica-Fundação Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 121 p.
- Berbel., G. B. E. (2008). *Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e Plataforma Continental Sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas*. 2008.
- Cazat., C. A. (2008). *Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de paranagua*.
- Coelho, J. P., Flindt, M. r., Jensen, H. S., Lillebo, A. L., Pardal, M. A. (2004). *Phosphorus Speciation and Availability in Intertidal Sediments of a Temperate Estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes*. *Estuarines, Costal and Shelf Science*. 61(4): 583-590.
- Esteves, F. A.(1988). *Fundamentos de Limnoogia*. 2ª ed. Rio de Janeiro Interciencia, 602.
- Fabre, A., Formard, F. R., Trichon, V., (1999). *Fractionation of phosphate in sediments fpur representative mangrove stages (French Guiana)*. *Hydrobiologia*, 392:13-19.
- Gebhardt, A. C., Schoster, F., Gaye-Hake, B, Beeskow,B., Rachold, V., Unger, d. Ittekkot,V. (2005). *The turbity maximumzone of the yenisel river and its impact on organic and inorganic proxies*.

- Golterman, H. L. (2001). *Phosphate release from anoxia sediments or what did Mortimer really write*. *Hydrobiologia*, 450(1):99-106.
- Hansen, H. P., & Koroleff, F., (1999). *Determination of nutrients in: Grasshoff K., Kremiling K., Erhrhadrt M. (eds) methods of seawater analysis*.
- Ibraimo, M. M. (2004). *Ambientes, Relação Solo-Homem, Pedogênese e Adsorção de Fósforo em Solos da Província da Zambézia, Moçambique*. Universidade Federal Viçosa, Minas Gerais-Brasil.
- Levesque, M., & Schintzer, M., (1967). *Characterization of model and soil organic matter-metal-phosphate complexes*. *Soil science*, 103: 183-190.
- Marins, R. V. (2007) *Geoquímica do fósforo como indicadora ambiental e dos processos estuarinos* *Química nova*, v. 30, p.1208-1212.
- Mendes Filho, N.E. (2009). *Caracterização Química da Matéria Orgânica nos Sedimentos do Solo do Manguezal e Dinâmica de Nutriente nas Águas Superficiais e Intersticiais no Médio Estuário do Rio Paciência em Iguaipe- Paço do Lumiar(MA)*. João Pessoa-PB, UFPB. Tese de Doutorado, 162p.
- Mudroch, A. & Macknight, S. (1991). *Handbook of Techniques for aquatic Sediments Sampling*.
- Nataniel, A. F. (2010). *Nitrate and Phosphate Fluxes Between the Bons Sinais Estuary and the Adjacent Mangrove*. Dissertation thesis. P.41.
- Nunes, M. L. F. (2013). *Distribuição e fracionamento do fósforo nos sedimentos dos rios Bacanga e Anilna Ilha do Maranhão*.
- Owens, P. N., Walling, D. E. (2002). *The Phosphorus Content of Fluvial Sediment in Rural and Industrialized River Basins*. *Water Research*. V. 36, n. 3, p. 685–70.
- Paula Filho, F. J. (2004). *Distribuição e participação Geoquímica de fósforo em sedimentos estuarinos do rio Jaguaribe/Ce*.
- Pereira, R. S.(2004). *Identificação e Caracterização das Fontes de Poluição em Sistemas Hídricos*. *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos*. IPH-UFRGS. V.1, n.1, p.20-36.
- Protazio, L. Tanaka, S. M. C. N., Cavalcante, P. R. S. (2004). *Avaliação de Procedimentos de Extração Sequencial em Sedimentos*. São Luis. MA, Universidade Federal do Maranhão.

- Rao, J. L., Berner, R. A. (1997). *The Variations of Phosphorus and Sources of Sediments beneath the Chang Jiang* (Yangtze River). Marine Geology, v. 139, p. 95-108.
- Ranno, S. K., (2007). *Fraccionamento de fósforo inorgânico em solos de varzea do Rio grande do sul*, v.13,p. 47-54.
- Reddy, K.R., Kadlec, R.h., Flaig, E.; Gale., P.M. (1999). *Phosphorus Retention in Streas and Wetlands: A Review*. Critical Reviews in environmental Science and Technology, v. 29, p.83-146.
- Rutteberg K.C. Berner, R. A. (1993). *Authigenic Apatite Formation and Burial in Sediments from non-upewlling Continental margin Enviroments*. Geochimica and cosmichimica Acta **57**(5) 991-1007.
- RUTTENBERG, K. C. & GOÑI., M. A (1997). *Phosphorus Distribution, C:N:P Ratios, and $d_{13}C$ in Arctic, Temperate and Tropical Coastal Sediments: Tolls for Characterizing Bulk Sedimentary Organic Matter*. Mar. Geol. **139**:123-145.
- Salomons, W., FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Berlin: Springer, 653 p.
- Sondergaard, M. Jensen, J. P. jeppesen E. (2003). *Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes*. *Hydrobiologia*, v. 506-509, n. 1-3, p. 135– 145.
- Schenato., R. B.(2009). *Dinâmica do fósforo de sedimentos de uma pequena bacia hidrográfica de cabeceira*.
- Scholten, J. H. (1987). *Estudo de Solos ao Nível de Reconhecimento da Faixa Costeira de Quelimane*.
- Slomp, C. P. Epping E. H. G., Helder W., Raaphorst W. V. (1996). *A key role for Iron-bound Phosphorus in Authiegenic Apatite Foemation in North Atlantic Continental Plataform Sediments*. Journal of Marine Research, 54(6):1179-1205.
- Spivakov, B. Ya., Maryutina, T. A., Muntau, H. (1999). *Phosphorus speciation in water and sediments*, p 2161-2176.
- Smill, V. (2000). *Phosphorus in the Environment: Natural Flows and Human Interferences*. Annual Review of Energy and Enviromenment, 25:53-58.
- SPAN, D.(1990). *Evolution du Phosphore dans Léau Interstitielle et Dansles Sediments: Evolution de la Pollution Métalíque*. Rapp. Comm. Int. prot. Eaux Lémancontre pollut. p.115-135.

Timba, I. L. (2014). *Propagação de Onda de Maré no Estuário dos Bons Sinais*. Universidade Eduardo Mondlane, Quelimane.

Wetzel, R. G. (1983). *Limnology. 2^a ed.* United states of America philadelphia saunders college publishing.1983.

Zhang J. Z., Guo L., Fisher C. J. (2010). *Abundance and chemical speciation of phosphorus in sediments of the Mackenzie River Delta, the Chukchi sea and the Bering Sea importance of Detrital Apatite*. Aquatic Geochemistry, **16**(3): 353-371.

ANEXOS

Procedimentos usados desde a mistura dos sedimentos com os reagentes até a análise espectrofotométrica.



