



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 441

**ACÚMULO E FRACIONAMENTO DE FÓSFORO NOS
SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO COREAÚ (CEARÁ)
PARA AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA CARCINICULTURA.**

Dissertação apresentada por:

RAFAEL FERNANDO OLIVEIRA AQUINO

Orientador: Prof. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Coorientadora: Prof.^a Silvia Keiko Kawakami (UFPA)

**BELÉM
2014**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
(Biblioteca do Instituto de Geociências/UFPA)

Aquino, Rafael Fernando Oliveira, 1987-

Acúmulo e fracionamento de fósforo nos sedimentos do estuário do rio Coreau (Ceará) para avaliação do impacto da carcinicultura / Rafael Fernando Oliveira Aquino. – 2014.

x, 61 f.: il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Coorientadora: Silvia Keiko Kawakami

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2014.

1. Fósforo. 2. Camarão - Criação - Ceará. 3. Estuários - Ceará. I. Título.

CDD 22. ed. 572.553



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ACÚMULO E FRACIONAMENTO DE FÓSFORO NOS
SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO COREAÚ (CEARÁ)
PARA AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA CARCINICULTURA.**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

RAFAEL FERNANDO OLIVEIRA AQUINO

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.**

Data de Aprovação: 17 / 11 / 2014

Banca Examinadora:

Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador-UFPA)

Prof.ª Elisabete de Santis Braga
(Membro-USP)

Prof. Rômulo Simões Angélica
(Membro-UFPA)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a paz de espírito necessária para superar os obstáculos.

Aos meus pais pelo apoio incondicional!

Ao PPGG e CNPq pela oportunidade concedida e pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao coordenador do Projeto Ciências do Mar/CAPES, Prof. Pedro Walfir, pelo financiamento deste trabalho.

À Prof.^a e Co-Orientadora Silvia Keiko Kawakami por todas as oportunidades e orientações desde a graduação. Muito obrigado, Prof.^a!

Ao Prof. José Augusto M. Corrêa por aceitar as condições de orientação.

À Suzan Rodrigues pela ajuda na coleta e por ter concedido parte dos seus dados.

Aos colegas de laboratório Leonardo Melo, Rogério Leandro e Fábio Silva pela companhia e boas gargalhadas, amenizando a exaustão do trabalho.

Novamente a Fábio Silva pela ajuda nas análises de carbono e fósforo.

Aos amigos feitos durante o mestrado: Amélia Parente, Lúcio Filho, Manoella Cavalcante, Igor Silva, Paulo Victor, Tiago Gomes, Sauri Machado, entre outros, muito obrigado pela amizade e sucesso a todos.

Aos meus amigos Yuri Porto, Ana Flávia e Rafaela Barros pela produtividade de conversas, sempre com assuntos pertinentes no whatsapp.

Finalmente, à minha companheira Thaís Angélica que, mesmo tão longe durante boa parte deste período, sempre esteve tão perto.

RESUMO

A criação de camarão (carcinicultura) é uma das atividades da aquicultura amplamente empregada nos estuários e manguezais brasileiros. A ração dada aos camarões é enriquecida em compostos fosfatados. Desta forma, os efluentes produzidos pelas fazendas podem acelerar os processos de eutrofização. O Estuário do Rio Coreaú (CE) vem apresentando um crescimento na prática da carcinicultura, porém dados de qualidade ambiental são escassos para o monitoramento da região. No presente trabalho, pretendeu-se avaliar a contribuição das fazendas de carcinicultura situadas às margens do Estuário do Rio Coreaú, no aporte de fósforo. As principais formas de fósforo: biodisponível (P-Bio), ligado aos oxí-hidróxidos de ferro (P-Fe), ligado à apatita biogênica, autigênica e aos carbonatos (P-CFAP), ligado à apatita detrítica (P-FAP) e o fósforo orgânico (P-Org), bem como carbono orgânico total (%COT) e clorofila-*a* foram determinadas em amostras de sedimentos superficiais e testemunhos das margens do Estuário do Rio Coreaú. As concentrações de P-Total obtidas nos sedimentos superficiais foram bastante elevadas e mostram a necessidade de estudos de monitoramento. A fração com maior representatividade foi a P-Fe compondo cerca de 30% do P-Total, o que demonstra a capacidade dos oxí-hidróxidos de ferro em imobilizar ou liberar o fósforo. A contribuição dos efluentes das fazendas ficou evidenciada pelas concentrações mais elevadas do P-Org nos pontos localizados em frente às fazendas. Nos testemunhos, as concentrações de P-Total foram mais elevadas no ponto com sedimentos predominantemente finos (silte e argila), com as frações P-Fe, P-CFAP e P-FAP sendo as principais contribuintes. Os dados de taxa de sedimentação disponíveis e os incrementos do P-Total indicam o possível período de desmatamento e o início ou a máxima atividade das fazendas de carcinicultura no final da década de 1980 e meados de 1990, respectivamente. As concentrações elevadas de fósforo, %COT e dos teores de clorofila-*a* obtidas sugerem uma contribuição antrópica significativa no Estuário do Rio Coreaú e um elevado potencial de eutrofização.

Palavras-chave: Fracionamento de fósforo. Carcinicultura. Estuário.

ABSTRACT

The shrimp culture (shrimp farms) is one of the activities of aquaculture widely employed in Brazilian estuaries and mangroves. The shrimps are fed with phosphate enriched compounds. Thus, the effluent produced by farms can accelerate the eutrophication process. An increase of shrimp farming has been seen in Coreaú River Estuary, state of Ceará, but data about environmental quality are scarce to allow monitoring of the region. The aim of the present research was to assess the contribution of the shrimp farms on phosphorus input to the Coreaú River Estuary. The main forms of phosphorus: bioavailable (P-Exch); bound to iron oxy-hydroxides (P-Fe), on the biogenic, autigênica carbonates and apatite (P-CFAP), on the detrital apatite (P-FAP) and organic phosphorus (P-Org) and as well as total organic carbon (%TOC) and chlorophyll-*a* were determined in samples of surface sediments and cores from the margins of the Coreaú River Estuary. The high concentrations of P-Total in surface sediments indicated the need for monitoring studies. The larger fraction was P-Fe, composing 30% of P-Total, approximately. These results indicate the ability of the iron oxy-hydroxides to immobilize or release phosphorus. The contribution of the farm's effluents was evidenced by higher concentrations of P-Org in points adjacent to discharge areas. In sediment cores, the highest P-Total concentrations were found predominantly in fine sediments (silt and clay), with the P-Fe, P-CFAP and P-FAP fractions being the main contributors. The sedimentation rates and concentration increases of P-Total indicate the possible period of deforestation and starting or maximum activity of shrimp farms in the end of the 1980 and mid 1990, respectively. High phosphorus concentrations as well as %TOC and chlorophyll-*a* levels suggested a significant anthropogenic contribution, associated with a high potential for eutrophication.

Key-words: Phosphorus fractionation. Shrimp farms. Estuary.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização do Estuário do Rio Coreaú situado na região noroeste do estado do Ceará, no município de Camocim.....	14
Figura 2 - Amostragem dos testemunhos (a). Fracionamento dos testemunhos de 2 em 2 cm (b). Amostragem dos sedimentos superficiais (c).....	18
Figura 3 - Distribuição dos pontos de amostragem ao longo do Estuário do Rio Coreaú, onde T1 e T2 correspondem aos testemunhos, e S1 a S5 se referem aos pontos das amostras superficiais de sedimentos.....	19
Figura 4 - Procedimentos de peneiramento e homogeneização das amostras (a). Pesagem das amostras em erlenmeyers (b).....	21
Figura 5 - Esquema das etapas do Método <i>SEDEX</i> para extração sequencial do fósforo sedimentar modificado de Ruttenberg (1992) e Huerta-Diaz <i>et al.</i> (2005).....	22
Figura 6 - Extração das frações de fósforo sedimentar sob agitação constante.....	23
Figura 7 - Distribuição espacial das frações de fósforo e P-Total em $\mu\text{mol P g}^{-1}$, nos sedimentos superficiais do Estuário do Rio Coreaú.....	31
Figura 8 - Tubo de coleta e despejo de água de uma das fazendas de carcinicultura instalada às margens do Estuário do Rio Coreaú, estação S1.....	33
Figura 9 - Distribuição vertical do P-Total nos testemunhos T1 (jusante) e T2 (montante) do Estuário do Rio Coreaú. As setas indicam os máximos do P-Total nas décadas de 1990 (T1) e de 1980 (T2).....	40
Figura 10 - Distribuição vertical da fração P-Bio nos testemunhos T1 (jusante) e T2 (montante) do Estuário do Rio Coreaú.....	41
Figura 11 - Distribuição vertical da fração P-Fe nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú. A seta destaca a concentração máxima do P-Fe na década de 1980 (T2).....	42
Figura 12 - Distribuição vertical da fração P-CFAP nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú.....	43

Figura 13 - Distribuição vertical da fração P-FAP nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú. As setas indicam os máximos nas décadas de 1990 (T1) e entre as de 1950 e 1970 (T2).....	44
Figura 14 - Valores médios da intensidade pluviométrica no Estuário do Coreaú, Camocim, Ceará.....	44
Figura 15 - Distribuição vertical do P-Org nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú.....	45
Figura 16 - Distribuição vertical do percentual carbono orgânico total (%COT) nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú.....	46
Figura 17 - Distribuição vertical da clorofila- <i>a</i> nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Denominação, localização e caracterização das estações de coleta de sedimentos, no Estuário do Rio Coreaú, Camocim, Ceará.....	18
Tabela 2 – Proporções das diluições dos extratos das cinco frações de fósforo sedimentar.....	26
Tabela 3 – Resultados do fracionamento de fósforo sedimentar utilizando o material certificado NIST SRM 1646a de sedimento estuarino com as concentrações médias ($\mu\text{mol P g}^{-1}$), percentuais de recuperação e desvio padrão.....	29
Tabela 4 – Concentrações das formas de fósforo sedimentar em $\mu\text{mol P g}^{-1}$, percentual de carbono orgânico total (%COT) e os teores de clorofila- <i>a</i> (Ce, <i>a</i>) em $\mu\text{g g}^{-1}$ nos sedimentos superficiais do Estuário do Rio Coreaú, Camocim, Ceará.....	30
Tabela 5 – Comparativo das espécies de fósforo sedimentar obtidos no presente trabalho com dados da literatura. Concentração dada em $\mu\text{mol P g}^{-1}$	34
Tabela 6 – Matriz de correlação entre as formas de fósforo, percentual de carbono orgânico e clorofila- <i>a</i> nas amostras superficiais do Estuário do Rio Coreaú.....	37
Tabela 7 – Matriz de correlação entre as formas de fósforo, percentual de carbono orgânico e clorofila- <i>a</i> nos testemunhos do Estuário do Rio Coreaú.....	47

Sumário

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 COMPORTAMENTO DO FÓSFORO EM SEDIMENTOS	4
2.1.1 Fósforo fracamente ligado ou biodisponível (P-Bio)	6
2.1.2 Fósforo ligado aos oxi-hidróxidos de ferro (P-Fe)	7
2.1.3 Fósforo ligado à apatita biogênica, apatita autigênica e ao carbonato de cálcio (P-CFAP)	7
2.1.4 Fósforo ligado à apatita detritica (P-FAP)	8
2.1.5 Fósforo orgânico (P-Org).....	8
2.2 FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM DIFERENTES AMBIENTES	9
2.2.1 Solos	9
2.2.2 Sedimentos lacustres	10
2.2.3 Sedimentos estuarinos	11
2.3 CARCINICULTURA NO BRASIL.....	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1 ÁREA DE ESTUDO	14
3.1.1 Localização	14
3.1.2 Clima.....	14
3.1.3 Aspectos geológicos.....	15
3.1.4 Aspectos geomorfológicos	16
3.1.5 Solo e vegetação	16
3.2 AMOSTRAGEM.....	17
3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA	19
3.3.1 Extração das frações do fósforo	19
3.3.1.1 Limpeza do material	20
3.3.1.2 Preparo das amostras	20
3.3.1.3 Extração do P-Bio.....	23
3.3.1.4 Extração e tratamento do P-Fe.....	23

3.3.1.5 Extração do P-CFAP	24
3.3.1.6 Extração do P-FAP	25
3.3.1.7 Extração do P-Org	25
3.3.1.8 Análise dos extratos.....	25
3.3.2 Clorofila-<i>a</i>	26
3.3.3 Carbono orgânico total (COT)	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO <i>SEDEX</i> DE RUTTENBERG (1992).....	29
4.2 FRACIONAMENTO DO FÓSFORO, %COT E CLOROFILA-A NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO COREAÚ	30
4.3 FRACIONAMENTO DO FÓSFORO, %COT E CLOROFILA-A NOS SEDIMENTOS DOS TESTEMUNHOS DO ESTUÁRIO DO RIO COREAÚ .	38
4.3.1 Formas de fósforo	39
4.3.2 %COT e clorofila-<i>a</i>	45
4.3.3 Análise estatística	47
5 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	50
ANEXOS	59
ANEXO A – RESULTADOS DO TESTEMUNHO 1 (T1)	60
ANEXO B – RESULTADOS DO TESTEMUNHO 2 (T2)	61

1 INTRODUÇÃO

Os estuários e manguezais apresentam elevada produtividade decorrente, principalmente, das descargas pluviais e fluviais de nutrientes que proporcionam condições favoráveis para alimentação, reprodução, desenvolvimento e abrigo para inúmeros organismos, tanto terrígenos quanto marinhos (Fernandes, 2012). Como consequência da elevada produtividade, tais ambientes se tornam locais propícios para habitação e desenvolvimento de atividades humanas. Cerca de 60% da população mundial está situada nas regiões estuarinas ou costeiras, utilizando-as como vias de navegação, produção pesqueira, lazer, entre outras (Lindeboom, 2002¹ apud Wolanski, 2007).

Segundo Wolanski *et al.* (2004) as ações de pesca realizadas em áreas costeiras são responsáveis por 90% da produção mundial. Entretanto, o aumento da população mundial e, por consequência, o acréscimo pela demanda do pescado tiveram como resultado a sua máxima produtividade atingida em 1989, com 77 milhões de toneladas. Nos anos posteriores, a quantidade de pescado capturado sofreu uma queda, sendo associada ao elevado esforço de pesca (intensidade e/ou quantidade das artes de pesca) que vinha sendo aplicado, o que gerou uma leve crise no comércio pesqueiro que não demonstrou mais a capacidade de suprir o seu mercado consumidor (FAO, 2009).

Diversas medidas foram e têm sido tomadas para alavancar a produção pesqueira. Uma dessas medidas é a prática da aquicultura, a qual tem apresentado um crescimento de aproximadamente 7% ao ano na sua produtividade, já suprindo cerca da metade do mercado mundial consumidor. Em 2007, a aquicultura teve um lucro de US\$ 95 bilhões contra US\$ 91,2 bilhões da pesca extrativista (FAO, *op cit.*).

A aquicultura é empregada principalmente em regiões costeiras e, apesar dos benefícios socioeconômicos, pode gerar sérios problemas ambientais. Um dos ramos da aquicultura brasileira cuja atividade tem apresentado o maior crescimento é o cultivo de camarão, denominado de carcinicultura, em especial na região nordeste, no estado do Ceará. Segundo a Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC, 2011) existem aproximadamente 1200 fazendas de pequeno a grande porte, as quais

¹ Lindeboom, H., 2002. *The coastal zone: an ecosystem under pressure*. p. 49-84. In: Field, J.G., Hempel, G., Summerhayes, C. (eds), *Oceans 2020: Science, Trends, and the Challenge of Sustainability*. Island Press, Washington.

apresentaram uma produção de 60.000 toneladas, no ano de 2009, e geraram 600.000 empregos e uma renda de US\$ 300 milhões.

Porém, os alimentos utilizados na nutrição dos camarões são altamente ricos em compostos de fosfato que dão a estes indivíduos uma boa aparência e gosto agradável aos seus consumidores (Sampaio *et al.*, 2001). Portanto, durante o cultivo, restos de ração, fezes e metabólitos ficam acumulados nos tanques e, quando são realizadas as trocas de água, todo este material rico em matéria orgânica e nutrientes (fosfatos, polifosfatos e nitrogenados) é carregado para os corpos receptores destes efluentes, o que pode resultar em eutrofizações (Páez-Osuna, 2001). O estudo realizado por Figueirêdo *et al.* (2005) indicou condições de eutrofização das águas do Rio Jaguaribe como resultado do despejo de efluentes dos tanques de carcinicultura. Estes autores observaram uma liberação de fósforo em torno de 4,7 kg/ha ano.

Lacerda (2006) investigou a contribuição de nitrogênio e fósforo provenientes de fontes naturais e/ou antrópicas em estuários do Ceará e Rio Grande do Norte e, por meio de estimativas, avaliou que a liberação de compostos fosfatados pela carcinicultura no Estuário do Rio Coreaú (Ceará) atinge cerca de 9 t ano⁻¹.

O fósforo é um elemento químico essencial para a biota, participando de processos vitais, tais como na organização da membrana celular, armazenamento de energia e no metabolismo celular (Esteves, 2011). Desta forma, o fósforo é considerado um nutriente biolimitante para a produção primária em ecossistemas aquáticos, porém a crescente liberação de compostos fosfatados provenientes de atividades antrópicas tem dado a este nutriente a “fama” de contaminante, pois o incremento de suas concentrações pode levar a condições de eutrofização (Schindler *et al.*, 2008). Eutrofizações decorrem principalmente da execução em larga escala de atividades como a agricultura, com a utilização de fertilizantes que são lixiviados e carregados por meio de efluentes para os corpos d’água.

O presente trabalho está inserido no projeto “Estudos oceanográficos de manguezais brasileiros e a formação de recursos humanos qualificados” (CAPES), que visa fomentar, dentre outros objetivos, a análise comparativa dos processos oceanográficos entre diversos tipos de zonas costeiras brasileiras. Assim, o presente estudo pretende abordar a contribuição dos efluentes provenientes da carcinicultura através das concentrações de fósforo presentes nos sedimentos das áreas de manguezal

do Estuário do Rio Coreaú. Para isso, foram realizadas análises das principais frações do fósforo sedimentar, dos percentuais de carbono orgânico total e dos teores de clorofila-*a*, utilizando-se amostras de sedimentos superficiais e de testemunhos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o estudo dos efeitos dos efluentes das fazendas de carcinicultura instaladas nas áreas de manguezal, no Estuário do Rio Coreaú (Ceará), através das concentrações de fósforo em sedimentos superficiais e em profundidade.

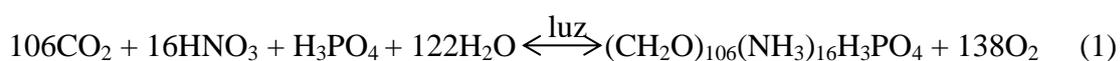
1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Implementar um protocolo analítico para a extração sequencial de fósforo sedimentar, baseado no método descrito por Ruttenberg (1992);
- ✓ Obter uma distribuição espacial e vertical das concentrações de fósforo no sedimento do Estuário do Rio Coreaú;
- ✓ Avaliar a dinâmica do fósforo, no Estuário do Rio Coreaú, através da determinação das frações de fósforo sedimentar;
- ✓ Correlacionar os dados obtidos das frações de fósforo sedimentar, do %COT e de clorofila-*a* a fim de verificar a contribuição nas concentrações de fósforo causadas pela atividade de carcinicultura empregada no Estuário do Rio Coreaú.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPORTAMENTO DO FÓSFORO EM SEDIMENTOS

O fósforo apresenta uma relativa escassez dentre os nutrientes, já que as concentrações das formas biodisponíveis são baixas e, por isso, é considerado o principal fator limitante para a produtividade primária aquática em águas continentais de regiões tropicais, subtropicais e temperadas. Uma das formas de exemplificar a importância do fósforo é através da sua participação na fotossíntese, como pode ser observado na equação (1) abaixo (Reichert & Wehrli, 2005).



A mineral apatita é a principal fonte natural de fósforo para o ambiente e engloba 95% do fósforo presente na crosta terrestre. Os processos intempéricos atuantes sobre esse mineral acarretam na liberação de fosfatos, e estes são transportados para outros compartimentos (Paytan & McLaughlin, 2007). Outras fontes naturais, porém com uma menor contribuição são as deposições atmosféricas das partículas de poeira, aerossóis e cinzas vulcânicas (Odum & Barrett, 2008).

Entre as fontes antropogênicas, pode-se destacar a descarga de emissários domésticos e industriais, além do material particulado proveniente das indústrias. O aumento de áreas agriculturáveis e, por consequência, a elevação da prática de desflorestamento e uso de fertilizantes têm incrementado o transporte de fósforo dos ecossistemas terrestres em direção aos ecossistemas aquáticos (Esteves, 2011).

O fósforo está presente nos ecossistemas aquáticos, tanto na água quanto nos sedimentos, sob diferentes formas ou espécies químicas. Uma espécie química, segundo a definição de Templeton *et al.* (2004) é toda forma específica de um elemento definido (a) por sua composição isotópica, eletrônica ou estado de oxidação ou ainda (b) pelo complexo e/ou estrutura molecular. As principais formas de fósforo presentes na coluna d'água podem ser divididas em: fósforo total, fósforo particulado e fósforo dissolvido, conforme descrito a seguir.

O fósforo total (P-total) corresponde à somatória de todas as formas de fósforo presentes na amostra. O fósforo particulado corresponde à fração retida em filtro com diâmetro de 0,45 μm (Paytan & McLaughlin, *op cit.*) e englobam tanto o fósforo orgânico (P-particulado orgânico ou POP) e o inorgânico (P-particulado inorgânico ou

PIP). O POP faz parte das estruturas celulares dos organismos vivos ou mortos e de detritos e fezes. O PIP corresponde ao fosfato adsorvido aos materiais particulados em suspensão como as argilas, que são comuns em regiões tropicais.

O fósforo dissolvido pode ser encontrado nas formas inorgânicas (P-dissolvido inorgânico ou PID) iônicas como PO_4^{3-} (fosfato), HPO_4^{2-} (ácido fosfórico), H_2PO_4^- (ortofosfato), além do H_3PO_4 (ácido fosfórico triprótico). Tais formas correspondem aos chamados ortofosfatos (P-orto) e são as espécies prioritariamente assimiladas pelos organismos autotróficos aquáticos (fitoplâncton, macrófitas, entre outros) e por bactérias que podem ser transformadas em compostos orgânicos de fósforo (Stumm & Morgan, 1996). Os P-orto são também denominados de fósforo molibdato reativo (MRP, sigla em inglês) ou fósforo solúvel reativo (SRP, sigla em inglês), sendo objetos de estudo em amostras de água pelos métodos para a determinação dos íons ortofosfatos (Reynolds & Davies, 2001). Há ainda o fósforo dissolvido na forma orgânica (P-dissolvido orgânico ou POD) o qual é representado por compostos como nucleotídeos, coloides orgânicos e ésteres de fosfato de baixo peso molecular que são sintetizados por organismos vivos ou quando estão sendo decompostos (Cotner & Wetzel, 1992).

A fosfina (PH_3) é a fração gasosa e volátil do fósforo, sua produção ocorre através da redução enzimática de fosfato realizada por bactérias anaeróbicas, e está presente em sedimentos anóxicos, porém a sua representatividade é mínima no ciclo global do fósforo (Burford & Bremner, 1972; Schink & Friedrich, 2000).

Na coluna d'água, o fósforo orgânico particulado (POP) é a fração de maior concentração, uma vez que o fósforo inorgânico dissolvido (PID) é rapidamente assimilado pelo fitoplâncton e bactérias, compondo o POP. A decomposição e a excreção destes organismos irão converter a fração orgânica particulada em orgânica dissolvida (POD), a qual será transformada em PID por mineralização. Grande parcela do fósforo que transita na coluna d'água é depositada nos sedimentos, principalmente sob a forma particulada, tanto a fração orgânica como a inorgânica (PIP). O comportamento do fósforo presente no sedimento, quanto a sua mobilização ou imobilização (precipitação), irá depender de vários fatores biológicos, químicos, físicos e físico-químicos, que geralmente ocorrem concomitantemente (Bostrom *et al.*, 1988).

A bioturbação e a bioirrigação são fatores biológicos provocados pelos organismos bentônicos que acarretam em suspensão, oxigenação e hidratação dos sedimentos e tais condições influenciam na liberação de fósforo através da interface sedimento-água (Schulz & Zabel, 2006).

Um mecanismo que causa efeitos semelhantes ao da bioturbação envolve processos físicos como ressuspensão dos sedimentos por correntes de marés e dos ventos em sistemas estuarinos rasos (Lick, 1986). As condições físico-químicas da coluna d'água e da água intersticial, tais como pH básico e potencial oxidante, favorecem a formação de oxi-hidróxidos de ferro (Bostrom *et al.*, 1998). Estes autores relatam, ainda, que concentrações elevadas de carbonatos propiciam a retenção de fósforo por mecanismos de adsorção, precipitação e coprecipitação.

O compartimento sedimentar funciona como um registro dos processos ocorrentes nos ecossistemas aquáticos e adjacências. O fósforo sedimentar, como visto, está sujeito a várias interações e as características e a predominância de diferentes formas de fósforo, por exemplo, podem indicar a suscetibilidade de um ecossistema à eutrofização (Coelho *et al.*, 2004). Desta forma, a análise de P sedimentar pode fornecer informações sobre o ambiente e seu histórico. Os métodos atuais para investigação das formas de fósforo sedimentar utilizam a extração sequencial. Esta permite a separação de cinco formas principais do fósforo a partir de uma mesma amostra, descritas a seguir.

Com base no exposto, estudos aplicados ao compartimento sedimentar se devem ao fato deste “registrar” os processos ocorrentes nos ecossistemas aquáticos, sendo assim uma excelente ferramenta para o entendimento dos processos atuantes no comportamento do fósforo e outros nutrientes. A extração do fósforo sedimentar, o qual pode ser agrupado em cinco principais frações (descritos posteriormente), tem sido amplamente aplicada em solos, sedimentos marinhos, lacustres e estuarinos, e permite ter uma análise mais ampla sobre a dinâmica do fósforo do que somente investigar o fósforo total.

2.1.1 Fósforo fracamente ligado ou biodisponível (P-Bio)

O P-Bio consiste nos íons ortofosfatos adsorvidos ao material particulado como, por exemplo, as argilas que são uns dos principais constituintes do solo. Em condições de pH baixo a neutro, com elevada concentração de oxigênio, ferro e alumínio, as argilas tornam-se bastante eficazes na precipitação do fósforo (Chen *et al.*, 1973).

2.1.2 Fósforo ligado aos oxi-hidróxidos de ferro (P-Fe)

Os oxi-hidróxidos de ferro (FeOOH) são os compostos de maior competência na remoção dos íons fosfatos na coluna d'água em direção ao sedimento (Slomp *et al.*, 1996). Para que ocorra a adsorção do fosfato é necessário um ambiente com condições oxidantes e um pH em torno de 7, situação esta favorável à formação da espécie oxidada de ferro (Fe³⁺), que forma os FeOOH. A remoção ou difusão do fósforo precipitado no sedimento ocorre em condições de anóxia ou mínimas concentrações de oxigênio (condições redutoras) (Reddy & DeLaune, 2008).

Segundo Schulz & Zabel (2006), bactérias anaeróbicas apresentam uma importante contribuição na formação dos FeOOH, já que estes organismos reduzem o sulfato (SO₄²⁻) para sulfeto (S²⁻), e este último pode se ligar aos íons de ferro reduzido (Fe²⁺) e formar sulfetos ferrosos (FeS ou FeS₂), deste modo impedindo a formação do Fe³⁺. O gás sulfídrico (H₂S) resultante do metabolismo das bactérias anaeróbicas promove a dissolução do FeOOH e a formação de FeS, com consequente liberação do fósforo que se encontrava adsorvido no FeOOH.

Os íons fosfato e o Fe²⁺, uma vez dissociados na camada sedimentar, podem ser transportados através do fluxo difusivo da água intersticial para a camada superficial oxidada e liberados para a coluna d'água ou para profundidades elevadas, até a camada sedimentar anóxica (Schulz & Zabel, *op cit.*; Esteves, 2011).

Quando o fosfato é adsorvido nos oxi-hidróxidos de ferro pode ocorrer a formação autigênica de minerais por processos diagenéticos como a hematita [Fe₂O₃], goetita [FeO(OH)], estruvita [(NH₄)Mg(PO₄)·6H₂O] e vivianita [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O]. A síntese destes minerais e/ou o aprisionamento do fósforo pelos oxi-hidróxidos de ferro no compartimento sedimentar fazem com que a produtividade biológica seja afetada, pois poderá ocorrer uma depleção ou incremento nas concentrações de fosfatos (Froelich, 1988; Golterman, 2001).

2.1.3 Fósforo ligado à apatita biogênica, apatita autigênica e ao carbonato de cálcio (P-CFAP)

Dentro deste grupo estão o fósforo ligado ao carbonato de cálcio, o biomineral hidroxiapatita [(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] que é constituinte de ossos, dentes e escamas de peixes, e a fluorapatita carbonática (também conhecida como francolita ou CFA, [Ca₅(PO₄)_{2,6}(CO₃)_{0,4}F]). A hidroxiapatita é chamada de apatita biogênica, enquanto a

fluorapatita carbonática é denominada de apatita autigênica. Esta última se forma em sedimentos marinhos e estuarinos, durante a diagênese inicial quando uma variedade de íons se liga à estrutura cristalina da apatita, substituindo o cálcio, o fosfato e o fluoreto. Essa substituição pode causar distorção da estrutura e aumentar a solubilidade do mineral, uma vez fora do ambiente diagenético com o aumento da idade, metamorfismo ou soerguimento, e exposição aos processos intempéricos, os substituintes marinhos - cátions e ânions, conforme a fórmula geral proposta: $[(Ca_{10-a-b} Na_a Mg_b (PO_4)_{6-x} (CO_3)_x - y-z (CO_3 \cdot F)_y (SO_4)_z F_2)]$ - são perdidos e o mineral é recristalizado para uma forma mais estável termodinamicamente e insubstituível da fluorapatita (Jarvis *et al.*, 1994² apud Ruttenberg, 2003).

Considerava-se que a síntese do mineral carbonato fluorapatita fosse de ocorrência restrita a sedimentos sob condições de ressurgência, porém, os métodos de extração como o *SEDEX* permitiram a separação individual da P-CFAP, e indicaram concentrações desta fração em sedimentos com aporte terrígeno e fora de áreas de ressurgência (Cook & McElhinny, 1979; Ruttenberg & Berner, 1993).

2.1.4 Fósforo ligado à apatita detrítica (P-FAP)

A fração P-FAP consiste na fluorapatita $[(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)]$ de origem ígnea e metamórfica intemperizada das rochas da bacia de drenagem. Quando submetida aos processos de intemperismo, a P-FAP é liberada em forma de grânulos que são carreados através das águas fluviais até o seu ambiente deposicional. Esta fração se difere da P-CFAP pela sua origem, então a partir da separação destas frações é possível identificar se o aporte a que o ecossistema está ou esteve submetido é continental, marinho ou transicional (Ruttenberg, 1992; Jensen & Thamdrup, 1993).

2.1.5 Fósforo orgânico (P-Org)

A fração orgânica do fósforo corresponde de 25 a 30% do fósforo total sedimentar e sua composição não é totalmente conhecida, pois os métodos analíticos de separação das formas moleculares são ineficazes (Laarkamp, 2000³ apud Ruttenberg, 2003). Os poucos compostos conhecidos que compõem o P-Org são os fosfonatos,

² Jarvis I., Burnett W. C., Nathan Y., Almbaydin F., Attia K. M., Castro L. N., Flicoteaux R., Hilmy M. E., Husain V. 1994. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *In*: Follmi K. B. (ed.) *Concepts and Controversies in Phosphogenesis*. Eclogae Geol. Helv. 87 p. 643–700.

³ Laarkamp K. L. 2000. *Organic phosphorus in marine sediments: chemical structure, diagenetic alteration, and mechanisms of preservation*. PhD Thesis, MIT-WHOI Joint Program in Oceanography, p. 286.

fósforo monoésteres, fósforo diésteres, fosfolipídios, fosfoproteínas, ATP, RNA, DNA, entre outros (McKelvie, 2005). A matéria orgânica depositada nos sedimentos tem a sua porção refratária prontamente depositada como fósforo orgânico (P-Org). Por outro lado, a matéria orgânica lábil é logo decomposta pela atividade microbiana e liberada para a coluna d'água. O fósforo na sua forma de ortofosfatos (PO_4^{3-} , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) através do transporte difusional, irrigação ou ressuspensão pelos organismos bentônicos, pode ser retido no compartimento sedimentar sob condições anóxicas e produzir o fluorapatita carbonática (Krom & Berner, 1981; Slomp *et al.*, 1996;).

2.2 FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM DIFERENTES AMBIENTES

Trabalhos recentes tem utilizado a extração sequencial das formas de fósforo sedimentar para investigar diferentes efeitos como uso do solo para cultivo (Li *et al.*, 2014), erosão (Jun *et al.*, 2013), contaminação por esgotos (Hou *et al.*, 2013) e processos naturais (Zhang *et al.*, 2010). A seguir, uma breve explanação sobre as aplicações do fracionamento do fósforo é apresentada para ambientes diversos.

2.2.1 Solos

Uma das aplicações do fracionamento de fósforo em solos é a investigação dos efeitos ocasionados pela utilização constante do solo para cultivo, na maioria dos casos com emprego de fertilizantes. Crews & Brookes (2014) realizaram um estudo comparando uma área com vegetação perene e outra com o cultivo anual de trigo. Os autores observaram que o solo com colheita perene apresentou concentrações de P-Org mais elevadas e menores de P-Fe e P-Al, em comparação com a colheita anual, sendo associadas ao baixo consumo (economia) da vegetação perene na assimilação do P-Org.

Solos calcários agrícolas submetidos à fertilização indicaram menores contribuições de P-Bio, P-Fe e P-Al no P-Total (Jalali & Martin, 2013). Estes autores observaram a formação de uma fração mais estável do fósforo (P-CFAP) que, como consequência, diminui o potencial transporte de fósforo para meios aquáticos, minimizando o risco de eutrofização.

Backnas *et al.* (2012) utilizaram o fracionamento de fósforo em solos de uma floresta glacial com o intuito de averiguar como se dá o transporte neste ambiente através dos chamados fluxos preferenciais (PFP, sigla em inglês). Os autores observaram que há um acúmulo das frações P-Bio e P-Org associados às superfícies das

rochas nos PFP. Os resultados demonstraram que as rochas desempenham papel importante no transporte de fósforo, com possível acúmulo em raízes e grãos grosseiros.

Jun *et al.* (2013) investigaram uma cronossequência de solo e verificaram que nos anos mais recentes a fração predominante foi o P-FAP, porém com o aumento da idade houve uma atenuação nas concentrações do P-FAP e incremento das outras formas de fósforo, principalmente P-CFAP e P-Org. Este comportamento foi explicado pela geração de teores elevados de matéria orgânica no solo simultaneamente à elevação da excreção de ácidos orgânicos pelas raízes da vegetação, tendo como consequência a conversão do P-FAP em outras formas de fósforo, o que demonstra a importância dos processos biológicos no ciclo do fósforo.

2.2.2 Sedimentos lacustres

Em um lago mesotrófico impactado historicamente por atividades antrópicas, Dittrich *et al.* (2013) realizaram uma análise do comportamento de imobilização e liberação do fósforo. A partir dos perfis obtidos das formas de fósforo sedimentar, verificou-se a influência das mudanças no uso da terra (desflorestamento e urbanização acelerada), juntamente com a diagênese inicial. O P-Org se mostrou um sumidouro de fósforo devido às elevadas concentrações observadas e associaram este incremento aos processos erosivos ocorrentes nas margens do lago. Por outro lado, os comportamentos apresentados pelas frações P-Fe e P-CFAP, indicaram a liberação de fósforo para a coluna d'água devido à ação dos processos diagenéticos.

Hou *et al.* (2013) investigaram a crescente depreciação da qualidade da água do Lago Dalinouer (China) devido ao aporte de efluentes domésticos e industriais. Esses pesquisadores verificaram incrementos nas concentrações de P-Total nas camadas mais superficiais de testemunhos, o que pode implicar em processos de eutrofização. Porém, as concentrações de P-Bio foram atenuadas pela densidade das macrófitas que consomem este fósforo diminuindo uma provável ocorrência de florações de algas (*blooms*).

Comportamento semelhante do P-Total nos testemunhos do Lago Poyang (China) foi observado por Xiang & Zhou (2011), sendo associado à crescente carga de emissários domésticos, industriais e agrícolas nos últimos anos. Todas as frações apresentaram o perfil de aumento nas camadas superficiais. No entanto, a fração P-Fe foi a de maior contribuição no P-Total, o que demonstra ser uma potencial fonte e/ou

sumidouro de fósforo já que é uma das formas mais instáveis, bem como o P-Bio e P-
Org.

2.2.2 Sedimentos estuarinos

Uma das principais formas de fósforo que são transportadas e depositadas nos estuários é a fração P-Fe sendo a sua formação amplamente controlada pelas condições redox, que pode levar à liberação ou precipitação do fósforo (Conley *et al.*, 1995). Observação corroborada por Berner & Rao (1994) que verificaram que a principal fonte de fósforo para o oceano através do Estuário do Rio Amazonas era decorrente da fração P-Fe. Nesta situação, a dessorção de fósforo dos oxi-hidróxidos de ferro se mostrou facilitada pelo gradiente de salinidade e mineralização da matéria orgânica.

A maioria dos estuários em praticamente todo o mundo sofre alguma influência antrópica, tendo como consequência a modificação de seu estado natural. No Estuário do Rio Jaguaribe, há uma atenuação nas concentrações do P-FAP nos sedimentos localizados próximos à foz do estuário, que está associada à diminuição do fluxo continental devido à presença de barragens na Bacia Hidrográfica de Jaguaribe (Marins *et al.*, 2007). Como consequência, tais pesquisadores observaram que a influência marinha mais predominante sobre a fluvial favorece concentrações elevadas de P-CFAP. Acreditava-se que a fração P-CFAP fosse restrita a regiões de ressurgência, porém com o desenvolvimento das técnicas de extração de fósforo sedimentar foi possível a identificação em ecossistemas estuarinos sendo associada a sua formação através da diagênese inicial sofrida pelo P-Org (Ruttenberg & Berner, 1993).

Segundo Zhang *et al.* (2010), a diferente distribuição do P-Bio nos sedimentos da Baía da Flórida se deve às variações na profundidade da coluna d'água, o que influencia no maior ou menor acúmulo de ortofosfatos pelos organismos fitoplanctônicos e bentônicos, nos sedimentos superficiais.

2.3 CARCINICULTURA NO BRASIL

A carcinicultura no Brasil teve seu início, na década de 1970, apenas como uma atividade familiar. Somente nos anos 1980 ela foi executada em nível empresarial, quando se utilizou uma espécie exótica denominada *Penaeus japonicus*. Entretanto, a produtividade foi muito aquém do que era esperado, devido à falta de conhecimento e pelo fato de a espécie exigir salinidades mais elevadas. No ano de 1993, a carcinicultura brasileira entrou em uma nova fase com o cultivo de outra espécie exótica: a

Litopenaeus vannamei, um organismo de fácil adaptação a diversas condições, o que levou ao domínio na produção de pós-larva, da reprodução e engorda do camarão, dando a esta espécie a posição de principal produto da carcinicultura do país. Atualmente, os carcinicultores e o próprio governo vivem a expectativa de aumentar a produção e de tornar o Brasil o maior produtor de camarão do mercado internacional (IBAMA/MMA, 2005).

Ainda segundo IBAMA/MMA (op cit.), a carcinicultura tem em torno de 15.000 ha de viveiros em atividade. O crescimento na prática desta atividade nos últimos anos foi de 2.400%, já que em 1997 a área de cultivo era de apenas 3.500 ha. Estes dados mostram o potencial do Brasil na execução e produtividade de camarão cultivado em cativeiro, e por isso já ocupa o 6º lugar no ranking mundial, no que tange à produção, e o 1º lugar na América Latina.

Os estados que apresentam as maiores produções são o Rio Grande do Norte e o Ceará, com 30.807 e 19.405 toneladas, respectivamente, sendo responsáveis por 66,2% da produção nacional na carcinicultura (ABCC, 2004). No estado do Ceará, existem 5 polos de produção instalados ao longo dos principais rios do estado (Acarauá, Coreaú, Curú, Jaguaribe e Mundaú), distribuídos em 21 municípios, que abrangem uma área de 5.645 ha, dos quais a produtividade média estimada é de 3.600 kg ha ano⁻¹.

Os dados aqui apresentados mostram a carcinicultura como uma solução econômica, sendo responsável por uma importante parcela do PIB (Produto Interno Bruto) nacional e, também, para as questões sociais através da geração de emprego, já que no estado do Ceará foram concebidos cerca de 10.500 empregos diretamente (ABCC, 2011). Por outro lado, há as problemáticas ambientais ocasionadas pela prática do cultivo de camarão em cativeiro, pois as fazendas de carcinicultura em sua maioria são instaladas em regiões costeiras, principalmente em regiões de manguezal. Estas fazendas geralmente ocupam Áreas de Preservação Permanente (APP), sem se preocupar com os impactos que podem ser gerados desde a sua implantação até a pós-operação como, por exemplo, erosão costeira, liberação de nutrientes, matéria orgânica e substâncias químicas, entre outros (Páez-Osuna, 2001). Os fatores que contribuem para geração destes impactos se dão pela instalação inadequada das fazendas, sem regulamentação, e o mais grave, com apoio financeiro governamental (IBAMA/MMA, 2005).

Além dos impactos ambientais, é importante salientar, também, os problemas sociais ocasionados pela implantação das fazendas de carcinicultura. Podem-se exemplificar os conflitos gerados entre os carcinicultores e a comunidade local (pescadores, agricultores e marisqueiras) que antes utilizavam as áreas ocupadas pelas fazendas para coleta de mariscos e crustáceos. Atualmente a comunidade local está proibida de executar as suas funções extrativistas nas proximidades das fazendas. Além disso, nota-se a concorrência também com o forte turismo do nordeste brasileiro, que se vale das belas praias, dunas e outros ambientes costeiros como atrativo para os turistas, mas a carcinicultura acaba por modificar estas belas paisagens (IBAMA/MMA, 2005). Um levantamento feito pela Superintendência Estadual do Meio Ambiente Cearense (SEMACE) atestou que 84,1% das fazendas regularizadas causaram impactos diretos ao ecossistema de manguezal (fauna e flora do mangue, apicum e salgado), 25,3% promoveram o desmatamento do carnaubal e 13,9% ocuparam áreas antes destinadas a outros cultivos agrícolas de subsistência.

Estuários localizados na região noroeste do estado do Ceará já têm sido fortemente impactados pela instalação das fazendas de carcinicultura. Pode-se destacar o desmatamento de áreas de manguezal e de carnaubal, bloqueio da entrada de maré, impedindo o aporte de águas salinas para o apicum e extinguindo-os em alguns casos, salinização de aquíferos, descarga de efluentes dos tanques de engorda sem nenhum tratamento, entre outros (Maireles & Vicente da Silva, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

3.1.1 Localização

O Estuário do Rio Coreaú está localizado no município de Camocim, no estado do Ceará, na porção costeira Oeste (Figura 1), a uma distância de aproximadamente 360 km da capital cearense, Fortaleza. O município apresenta uma extensão territorial em torno de 1.147 km² e uma linha de costa com 60 km, correspondente a mais de 10% da região costeira do cearense (Arlison, 2008).

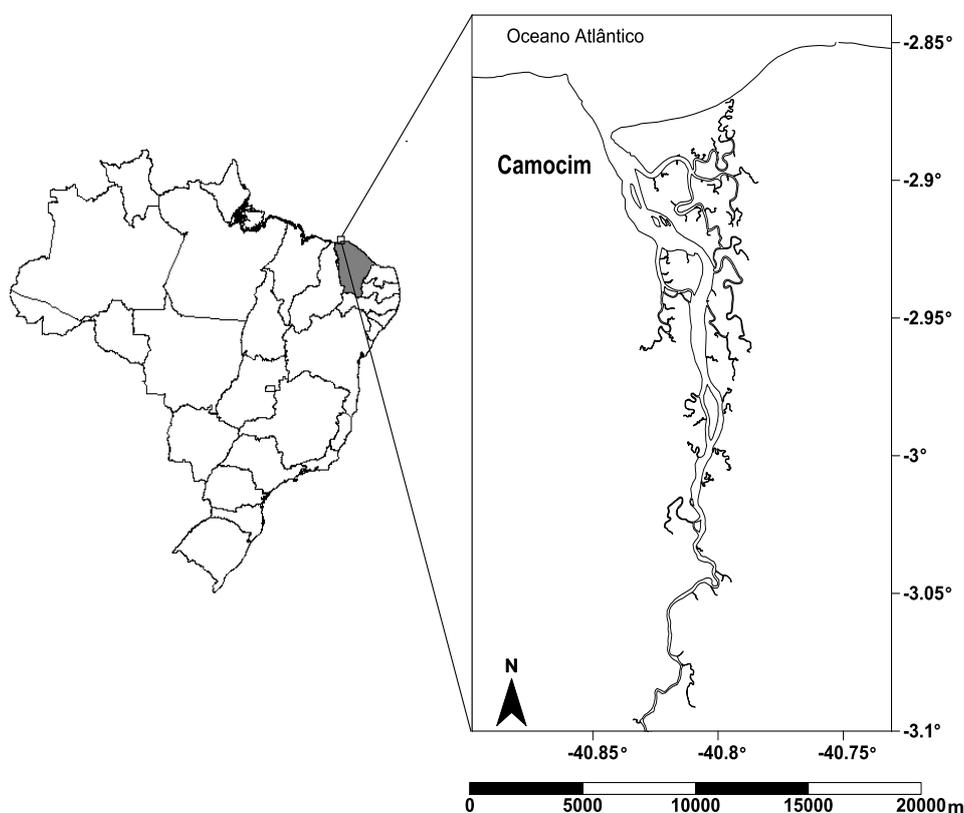


Figura 1 - Localização do Estuário do Rio Coreaú situado na região noroeste do estado do Ceará, no município de Camocim.

3.1.2 Clima

A área de estudo está condicionada a um clima do tipo Tropical Quente Semi-Árido Brando. A maior parte do estado do Ceará apresenta uma sazonalidade predominantemente composta por um período chuvoso de curta duração e irregular que

ocorre durante os meses de fevereiro a abril, e um período seco intenso e duradouro de maio a janeiro (Magalhães & Silva, 2010).

O Estuário do Rio Coreaú, por estar situado no litoral cearense, está sujeito à influência das forçantes oceânicas e das condições atmosféricas da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). A ZCIT é responsável pela precipitação pluviométrica, na região com índices elevados e temperaturas mais brandas, se comparados com o restante do estado (Zanella, 2005⁴ *apud* Magalhães & Silva, *op cit.*). Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA, 2013), a precipitação pluviométrica do município de Camocim ficou em torno de 0,0 a 122,3 mm no ano de 2012. As temperaturas médias ao longo do ano foram de 33 °C (máximas) e de 22 °C (mínimas).

As condições climáticas a que está submetido o estuário exercem grande influência na descarga fluvial do Rio Coreaú, onde durante o período chuvoso é de aproximadamente 32 m³/s e, pelo fato da nascente estar situada em uma região semiárida, o aporte decai abruptamente para uma descarga inferior a 1 m³/s (Molisani *et al.*, 2007). Os ventos no Estuário do Rio Coreaú têm direções predominantes a Sudoeste (SE), Leste do Sudeste (ESE) e Leste (E), com velocidades médias de 4,0 a 4,5 m/s, entre os meses de setembro a dezembro (Meireles & Vicente da Silva, 2002).

3.1.3 Aspectos geológicos

O Estuário do Rio Coreaú está situado sobre o compartimento sedimentar Cenozóico da Formação Camocim, constituída por sedimentos e conglomerados quartzosos, argilo-arenosos e lateríticos, indiferenciados entre o Terciário e Quaternário, além da Formação Barreiras. Na região onde está a nascente do Rio Coreaú, no município de mesmo nome, encontra-se um embasamento cristalino do Pré-Cambriano com a presença de quartzitos, xistos, gnaisses e granitos. Recobrem este compartimento rochas metassedimentares do Neoproterozóico representadas por conglomerados quartzosos, arenitos grosseiros, ardósias, calcários e grauvacas das Formações Trapiá, Caiçaras, Frecheirinha e Coreaú. Há, também, a presença de granitóides do neopaleozóico e coberturas aluvionares do Quaternário, que estão situadas nas margens dos principais corpos d'água do município, como o Rio Coreaú (CPRM, 1998; Antunes, 2004).

⁴ Zanella, M. E. 2005, 'As características climáticas e os recursos hídricos do Ceará' in *Ceará: um novo olhar geográfico*, Edições Demócrito Rocha, Fortaleza.

3.1.4 Aspectos geomorfológicos

O Estuário do Rio Coreau possui três domínios geomorfológicos: a Planície Litorânea, Tabuleiro Pré-litorâneo e a Planície Fluviomarinha.

A Planície Litorânea é caracterizada por feições morfológicas com uma extensa faixa praial, além de falésias e paleofalésias, situada na margem esquerda do estuário. Já na margem direita apresentam-se dunas (movéis e fixas) e paleodunas. Estas feições morfológicas são formadas pelos processos de acumulação, através das variações eustáticas, forçantes eólicas, marinhas e fluviais. Os sedimentos arenosos que constituem este domínio são provenientes do Quaternário se sobrepondo à Formação Barreiras, situados desde a linha de costa até o tabuleiro litorâneo. O Tabuleiro Pré-litorâneo consiste em uma superfície de leve inclinação em direção ao oceano, é constituído por sedimentos mais antigos da Formação Barreiras (Plio-quaternário) e recortado por interflúvios tabulares. A Planície Fluviomarinha é condicionada às oscilações de marés e das descargas fluvial e pluvial, marcadamente povoada por vegetação de mangue que diminui os efeitos das inundações e das marés, e no canal principal do estuário se tem depósitos de bancos sedimentares compostos por areia e grânulos. Ainda, neste domínio, o estuário notavelmente apresenta feições meandriformes acentuadas, diferentemente do que ocorre nas proximidades da planície litorânea onde os meandros são mais abertos (Maireles & Vicente da Silva, 2002).

3.1.5 Solo e vegetação

O solo que compõe a área estudada é caracteristicamente pobre em nutrientes, impedindo o desenvolvimento da atividade agrícola, porém favorece as plantas adaptadas às condições ambientais locais, como a caatinga e a vegetação de mangue. Os tipos de solo encontrados são: os podzólicos, com uma relativa potencialidade fértil, composta essencialmente por arenitos intemperizados e argila; os solos salinos, subdivididos em solonchak e solonetz, são constituídos por sais solúveis de cálcio, magnésio, potássio e sódio, além de argila; e as areias quartzosas marinhas (CPRM, 1998; Maireles & Vicente da Silva, op cit.).

Segundo Maireles & Vicente da Silva (2002), o Estuário do Rio Coreau possui cinco compartimentos de vegetação que vêm sendo fortemente impactados pela instalação das fazendas de carcinicultura. Tais compartimentos compreendem o mangue, apicum/salgado, tabuleiro, caatinga e a mata ciliar. De acordo com

IBAMA/MMA (2005), as atividades de carcinicultura no Estuário do Rio Coreaú foram responsáveis pela deterioração na faixa de 70 a 90% de mangue, apicum/salgado, tabuleiro e caatinga. Uma planta típica da região semiárida do nordeste brasileiro é a carnaúba (*Copernicia prunifera*), presente nos terraços fluviais. Esta espécie compõe as matas ciliares nordestinas e exerce importantes funções nos processos ecodinâmicos regionais como na conservação dos solos e proteção dos rios, não permitindo a formação de processos erosivos e de assoreamento. A vegetação de mangue é composta pela *Rhizophora mangue*, *Avicennia germinans*, *Avicennia schaveriana* e *Conocarpus erecta*. Nas áreas que não são ocupadas pelo mangue estão presentes apicum e os campos salgados. A mata de tabuleiro situa-se logo após a faixa litorânea e pode ser representada por *Bromelia karatas* (Croata), *Copiaba coriacea* (Jatobá) e *Piptadenia moniliformis* (Catanduva).

3.2 AMOSTRAGEM

A amostragem de sedimentos foi realizada no mês de outubro de 2012. Tomou-se como estratégia de coleta dois pontos para testemunhos, um a montante (T1) e outro a jusante do estuário (T2), os quais foram amostrados com o auxílio de um testemunhador de PVC (policloroetano), a uma profundidade de até 60 cm. Após a coleta, cada testemunho foi seccionado de 2 em 2 cm para análises posteriores. Foram coletadas também amostras de sedimentos superficiais em cinco pontos, revezando entre próximos das descargas dos emissários provenientes dos viveiros de camarão e distantes destes, sendo utilizada uma pá de plástico (Figuras 2 e 3; Tabela 1). Após a coleta, todas as amostras foram mantidas congeladas até o momento da realização dos processos necessários para extração das formas de fósforo, clorofila-*a* e análise do percentual de carbono orgânico que serão descritos posteriormente na seção **3.3**.

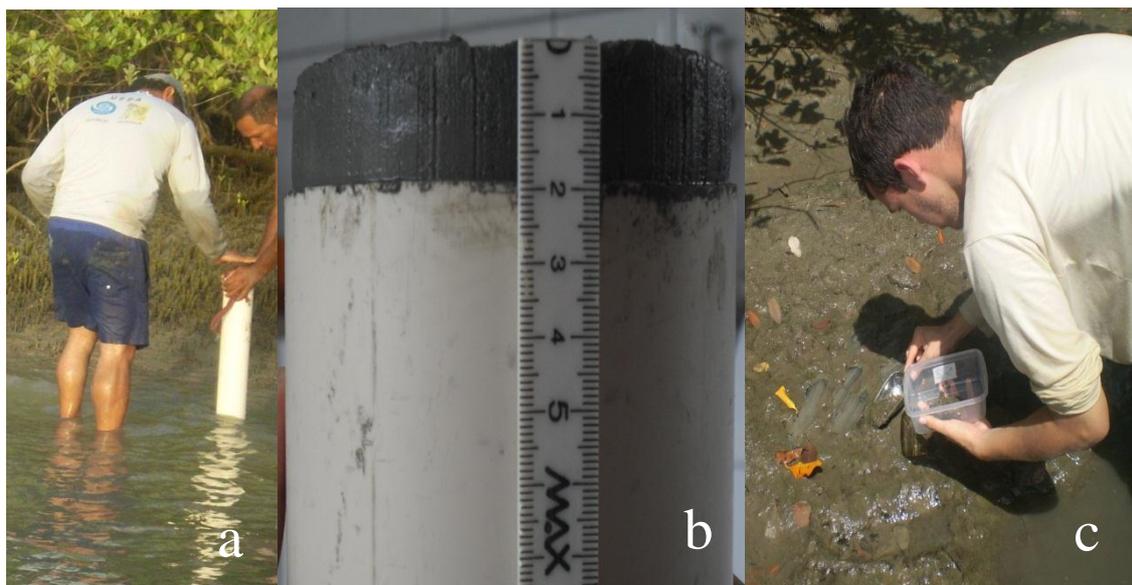


Figura 2 - Amostragem dos testemunhos (a). Fracionamento dos testemunhos de 2 em 2 cm (b). Amostragem dos sedimentos superficiais (c).

Tabela 1 - Denominação, localização e caracterização das estações de coleta de sedimentos no Estuário do Rio Coreaú, Camocim, Ceará.

Estação	Denominação	Coordenadas	Caracterização
1	T1	S 02° 54' 09.1'' W 040° 50' 06.4''	Ilha da Areinha, em frente à cidade de Camocim, porém pouco antropizada.
2	S1	S 02° 55' 39.4'' W 040° 49' 29.0''	Próxima aos tubos de coleta e despejo de água de uma fazenda de carcinicultura
3	S2	S 02° 56' 42.4'' W 040° 49' 21.5''	Local com pouca ou nenhuma influência antrópica
4	S3	S 02° 56' 54.6'' W 040° 48' 19.3''	Local com pouca ou nenhuma influência antrópica
5	S4	S 02° 59' 06.3'' W 040° 47' 53.1''	Situada na foz de um pequeno canal, onde está locada uma fazenda de carcinicultura.
6	S5	S 02° 59' 55.5'' W 040° 48' 08.2''	Localizada em frente a uma fazenda de carcinicultura
7	T2	S 03° 01' 20.0'' W 040° 48' 26.2''	Local com pouca ou nenhuma influência antrópica.

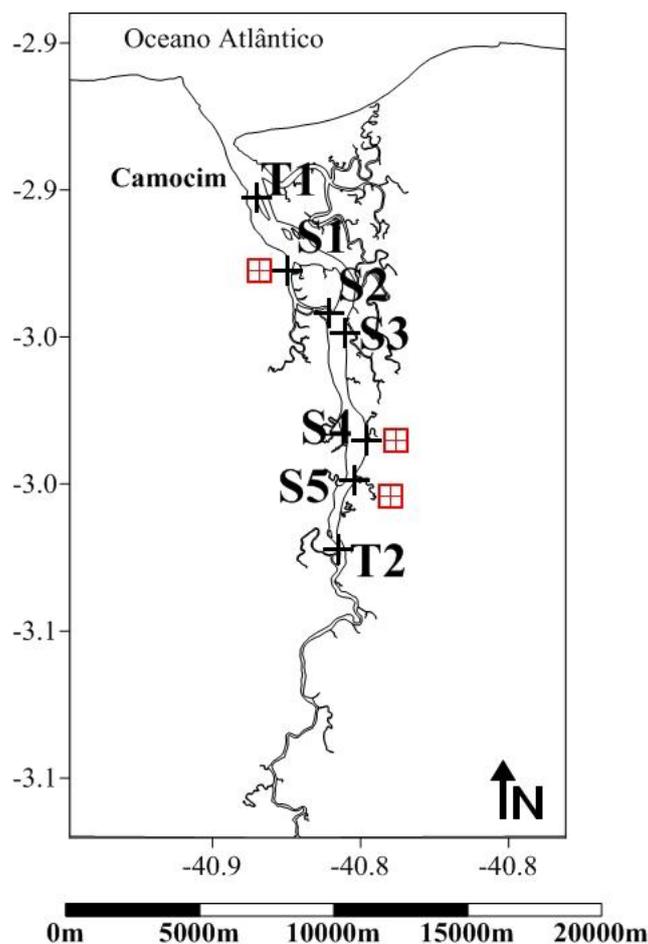


Figura 3 - Distribuição dos pontos de amostragem, ao longo do Estuário do Rio Coreau, onde T1 e T2 correspondem aos testemunhos, e S1 a S5 se referem aos pontos das amostras superficiais de sedimentos ( indicam as fazendas de carcinicultura).

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.3.1 Extração das frações do fósforo

Para a extração das frações do fósforo foram utilizadas como base as metodologias descritas por Ruttenberg (1992) e Huerta-Diaz *et al.* (2005), que consistem em uma extração sequencial, denominada de Método *SEDEX*. A aplicação deste método permite extrair o fósforo biodisponível ou fracamente ligado (P–Bio), o fósforo ligado aos oxi-hidróxidos de ferro (P–Fe), o fósforo ligado à apatita biogênica, apatita autigênica e ao CaCO_3 (P–CFAP), o fósforo ligado à apatita detrítica (P–FAP) e o fósforo orgânico (P–Org) a partir do emprego de diferentes soluções para cada fração (Figura 5). A escolha pela utilização do Método *SEDEX* se deve pelo fato deste permitir determinar separadamente o fósforo ligado à apatita autigênica (P–CFAP, CFA –

carbonato fluorapatita) da apatita detrítica (P-FAP, de origem ígnea ou metamórfica). Tal método minimiza o efeito da matriz ou a redistribuição de fósforo na superfície dos sólidos, com as etapas de recuperação com o $MgCl_2$ e lavagem com água destilada (Figura 5). Caso contrário, erros na identificação e quantificação do fósforo sedimentar podem vir a ocorrer.

3.3.1.1 Limpeza do material

Todos os materiais (vidrarias, porcelanas e plásticos) utilizados durante o preparo das soluções e de reagentes, extrações e análises dos extratos, assim como os materiais empregados para coleta e armazenagem das amostras foram previamente limpos com banho de HCl 10% (v/v) por um período de 24 a 72 h, para eliminar qualquer forma de fósforo que possa interferir nos resultados obtidos. Após o banho, os materiais foram lavados de 3 a 4 vezes com água destilada.

3.3.1.2 Preparo das amostras

Trinta gramas de amostras descongeladas foram pesadas em cadinhos de porcelana e levadas até a estufa por 24 h a 60°C. Esta etapa não ocasiona perdas ou interferências nas concentrações da fração P-Bio (Fillipelli & DeLaney, 1996; De Lange, 1992; Zhang *et al.*, 2004). Os cadinhos contendo as amostras secas foram mantidas em dessecador, até o momento da desagregação e peneiramento em uma malha de 63 μm . O peneiramento minimiza possíveis interferências e melhora a eficiência da extração das frações P-Bio e P-Fe (Andrieux-Loyer & Aminot, 2001). Por fim, foi realizada a homogeneização das amostras com o auxílio de um pistilo e almofariz. Então, foram pesados 0,5 g das amostras de sedimento e colocados em erlenmeyers (125 mL) para subsequente extração (Figura 4).



Figura 4 - Procedimento de peneiramento e homogeneização das amostras (a). Pesagem das amostras em erlenmeyers (b).

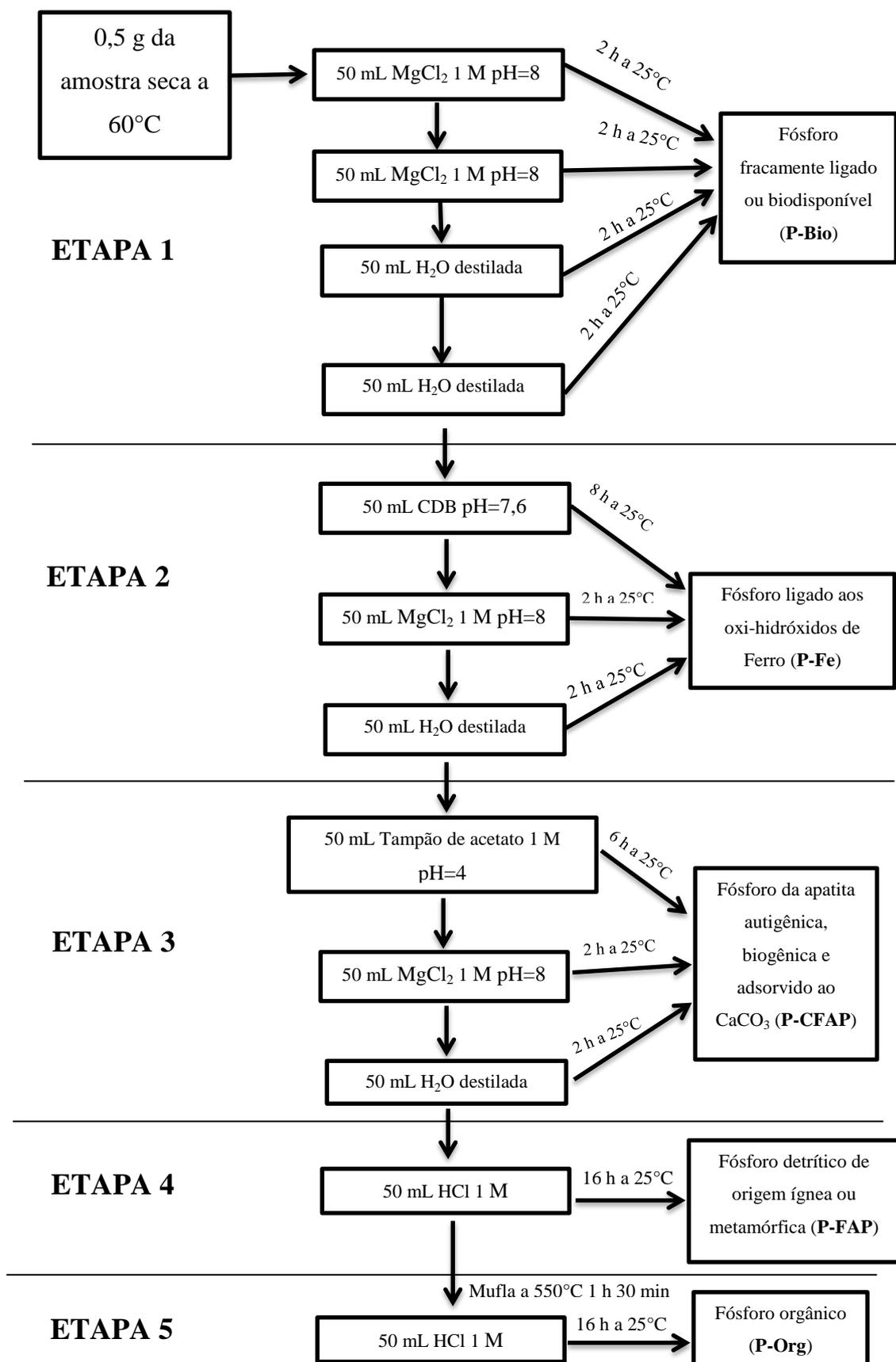


Figura 5 – Esquema das etapas do Método *SEDEX*, para extração sequencial do fósforo sedimentar, modificado de Ruttenberg (1992) e Huerta-Díaz *et al.* (2005).

3.3.1.3 Extração do P-Bio

Foram adicionados 50 mL de solução de MgCl_2 1 M (pH = 8, ajustado com 15 a 19 gotas de NaOH 1 M, com uma pipeta de Pasteur), no frasco contendo 0,5 g da amostra, que foi mantido sob agitação constante por 2 h na mesa agitadora (Figura 6) e centrifugado por 10 min a 4000 rpm. O sobrenadante foi retirado e transferido para um erlenmeyer identificado como extrato P-Bio. Este procedimento foi repetido, no resíduo, o que totaliza a extração com MgCl_2 1 M de 4 h. Então o resíduo foi lavado com água destilada (50 mL), sob agitação constante por 2 h, centrifugado e transferido a alíquota para o erlenmeyer identificado, contendo o extrato (P-Bio). Este procedimento é realizado por mais uma vez, sendo completada a lavagem com água destilada por 4 h.



Figura 6 - Extração das frações de fósforo sedimentar sob agitação constante.

O extrato P-Bio com um volume total de 200 mL, após 8 h de extração, teve o seu pH acidificado até 2 com HCl 1 M (aproximadamente 15 gotas, com o auxílio de uma pipeta do tipo Pasteur), pois neste pH ocorre a quebra do complexo MgPO_4^- e assim se tem condições ideais para a reação do molibdato com os ortofosfatos, quando da realização das análises dos extratos que serão descritos posteriormente.

3.3.1.4 Extração e tratamento do P-Fe

O resíduo da etapa anterior foi extraído de acordo com a metodologia descrita por Huerta-Diaz *et al.* (2005), em que 50 mL de solução CDB (citrate de sódio 0,22 M; bicarbonato de sódio 0,11 M; ditonito de sódio 0,13 M) a um pH = 7,6 (não houve necessidade de ajuste do pH) foram adicionados ao resíduo, mantido sob agitação

durante 6 h e centrifugado (4000 rpm por 10 min). Transferiu-se a alíquota para um erlenmeyer devidamente identificado como extrato P-Fe.

Após as 6 h de extração com o CDB, foi realizada mais uma extração com 50 mL de $MgCl_2$ 1 M durante 2 h, para completa dissolução do fósforo presente na amostra que possa ter se adsorvido no particulado e, por fim, uma lavagem de 2 h com 50 mL de água destilada.

Devido à interferência do citrato com o molibdato de amônio, é necessária a realização de um tratamento para eliminar ou minimizar essa reação. Assim foi aplicado o tratamento descrito por Huerta-Diaz *et al.* (2005), a saber:

Foram colocados em um frasco de polietileno previamente pesado e limpo 10 mL da solução do extrato (CDB + $MgCl_2$ + água destilada). O frasco é novamente pesado e adicionado a ele 0,5 mL de hidróxido de sódio (10 M), tampado e agitado vigorosamente (manualmente). Rapidamente irá se formar um precipitado branco [$Mg(OH)_2$]. Os frascos são centrifugados por 30 min a 4000 rpm e o sobrenadante é descartado. Adicionaram-se 10 mL de hidróxido de amônio a 10% v/v para lavagem do precipitado, com o auxílio de um agitador vortex, e fez-se a centrifugação e descarte do sobrenadante. Repete-se novamente a lavagem com o $NH_4(OH)$ 10% v/v, para completa remoção do CDB.

Em seguida, adicionaram-se 10 mL de HCl 10% v/v para dissolução do precipitado. Utilizou-se um misturador vortex até a completa solubilização, e novamente foi efetuada a pesagem para efetuar os cálculos. O extrato tratado contendo o P-HCl foi analisado através da técnica do azul de molibdato, que será descrito posteriormente.

3.3.1.5 Extração do P-CFAP

O resíduo do passo anterior foi tratado com 50 mL de uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH = 4), por 6 h, centrifugado e transferido o sobrenadante para um erlenmeyer, identificado como extrato P-CFAP. Foi realizada a extração com 50 mL de $MgCl_2$ 1 M (pH = 8) por 2 horas, para recuperar o fósforo adsorvido secundariamente e, por fim, uma lavagem com água destilada (50 mL), por 2 horas.

Em comparação com o método original de Ruttenberg (1992) foram excluídas a segunda extração com MgCl_2 1 M e mais uma lavagem com H_2O -destilada, sem que houvesse qualquer prejuízo à extração desta fração.

3.3.1.6 Extração do P-FAP

Para extração do fósforo ligado à apatita detrítica (P-FAP) foi utilizado o resíduo do passo anterior e adicionados 50 mL de ácido clorídrico (1 M), sendo mantido sob agitação constante por 16 h, sendo devidamente centrifugado e transferido o sobrenadante para um erlenmeyer identificado e destinado para esta fração.

3.3.1.7 Extração do P-Org

O resíduo final foi cuidadosamente transferido para um cadinho e levado para um forno mufla para calcinação por 1h 30 min a 550°C , com o intuito de remover completamente a matéria orgânica, e mantido em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente foi colocado em erlenmeyers para extração com 50 mL de ácido clorídrico (1 M) sob agitação constante por 16 h, centrifugado (10 min a 4000 rpm) e retirada a alíquota para um erlenmeyer identificado com extrato P-Org.

A somatória das frações obtidas fornece o Fósforo Total (P-Total):

$$\text{P-Total} = (\text{P-Bio}) + (\text{P-Fe}) + (\text{P-CFAP}) + (\text{P-FAP}) + (\text{P-Org}) \quad (2)$$

3.3.1.8 Análise dos extratos

Para a análise dos extratos foi empregada a técnica espectrométrica do azul de molibdato, segundo a metodologia descrita por Hansen & Koroleff (1999), pelo fato de as formas de fósforo sedimentar extraídas estarem como ortofosfatos.

Como a metodologia foi implementada para ser aplicada em amostras de água, então se fizeram necessárias adaptações como diluições dos extratos e volumes maiores da mistura de reagentes adicionados (molibdato de amônio 0,05 M, ácido sulfúrico 9 N e antimonil tartarato de potássio 0,1 M) e ácido ascórbico 0,4 M, pois as concentrações em sedimentos são mais elevadas.

Primeiramente se fez necessária a filtração dos extratos para eliminação de interferentes como material particulado, que podem superestimar as concentrações de ortofosfatos. Alíquotas dos extratos filtrados foram retiradas para provetas volumétricas de 100 mL e diluídas de acordo com as proporções detalhadas na Tabela 2, com exceção

da fração P-Bio que não houve necessidade de diluição, e retiraram-se 100 mL do extrato.

Tabela 2 - Proporções das diluições dos extratos das cinco frações de fósforo sedimentar.

Fração do fósforo	Volume da alíquota do extrato (mL)	Volume de H ₂ O-destilada (mL)	Proporção (extrato:H ₂ O-destilada)
P-Bio	100	-	-
P-Fe	10	40	1:4
P-CFAP	10	80	1:8
P-FAP	5	110	1:20
P-Org	10	40	1:4

Adicionaram-se nos extratos diluídos, com o auxílio de uma pipeta de vidro do tipo Pasteur, 2 mL da mistura de reagentes e 2 mL do ácido ascórbico com agitação manual vigorosa. Posterior a adição de cada reagente, as leituras das absorbâncias foram realizadas no espectrofotômetro de absorção da luz visível da marca BIOSPECTRO. Após 20 min e no máximo 30 min da adição dos reagentes, uma alíquota foi transferida para uma cubeta de vidro com comprimento óptico de 1 cm e realizada a leitura no comprimento de onda de 880 nm.

3.3.2 Clorofila-a

Para a determinação da clorofila-a nos sedimentos foi utilizado o método espectrofotométrico descrito por Arar (1997). Analisou-se o pigmento clorofílico em duplicata.

Foram pesados aproximadamente 3,0 g de cada amostra de sedimento, colocados em frascos do tipo falcon (15 mL) providos de tampa, contendo 10 mL de acetona 90 % v/v, levadas para banho ultrassom por aproximadamente 15 min e deixados sob refrigeração por no mínimo 2 h, para obter-se maior eficiência da extração. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 5000 rpm e a alíquota sobrenadante foi transferida para uma cubeta (1,0 cm). Por fim, levada ao espectrofotômetro e lidas as absorbâncias nos seguintes comprimentos de onda: 630, 647, 664 e 750 nm.

As concentrações de clorofila-*a* foram obtidas através dos cálculos das absorvâncias lidas, aplicadas à equação de Jeffrey & Humphrey:

$$\text{Chl-}a = 11,8x(\text{Abs } 664 - \text{Abs } 750) - 1,54x(\text{Abs } 647 - \text{Abs } 750) - 0,08x(\text{Abs } 630 - \text{Abs } 750) \quad (2)$$

Onde:

Chl-*a* → Concentração da clorofila-*a*;

Abs 630 → Valor da absorvância obtida no comprimento de onda de 630 nm;

Abs 647 → Valor da absorvância obtida no comprimento de onda de 647 nm;

Abs 664 → Valor da absorvância obtida no comprimento de onda de 664 nm;

Abs 750 → Valor da absorvância obtida no comprimento de onda de 750 nm;

3.3.3 Carbono orgânico total (COT)

As porcentagens de carbono orgânico total (COT) nos sedimentos foram obtidas a partir da aplicação do método titulométrico de Gaudette *et al.* (1974), sendo realizadas as análises em duplicata.

Primeiramente, foi realizada a secagem das amostras de sedimento em estufa a 30°C, por aproximadamente 50 horas. Posterior a este procedimento, com o auxílio de um pistilo e almofariz, foi realizada a pulverização e o peneiramento em uma malha de 2 mm.

Em erlenmeyers de 500 mL foi pesado 1 g das amostras de sedimentos. Em seguida, adicionaram-se 10 mL de dicromato de potássio 1 N e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, por meio da utilização de pipetas volumétricas. Com o intuito de evitar perdas de amostra pela aderência nas paredes dos erlenmeyers, procedeu-se com rotação manual e deixou-se em repouso por 30 min. Posteriormente, foram adicionados 200 mL de água destilada com uma proveta, 10 mL de ácido ortofósforico concentrado e oito gotas de difenilamina. Por fim, foi realizada a titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,5 N, até a mudança de coloração de azul para verde.

A cada bateria de análise das amostras se fez necessária a padronização a partir de um branco para obter o fator. O cálculo do fator é obtido através do volume gasto na titulação, utilizado na seguinte equação:

$$f = \frac{10 \times 1}{V_1 \times 0,5} \quad (3)$$

Onde:

$V_1 \rightarrow$ Volume gasto de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N na titulação do branco.

A partir do valor do fator se pode calcular a porcentagem de carbono orgânico total (%COT), como segue na equação abaixo:

$$\%COT = \frac{(10 - V_2 \times f \times 0,5) \times 0,4}{p} \quad (4)$$

Onde:

$V_2 \rightarrow$ Volume gasto de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N na titulação da amostra;

$f \rightarrow$ fator;

$p \rightarrow$ peso da amostra (g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO *SEDEX* DE RUTTENBERG (1992)

Para aplicação do método de extração sequencial do fósforo sedimentar proposto por Ruttenberg (1992) nas amostras de sedimentos do Estuário do Rio Coreaú, foram realizados vários testes com brancos, elaboração de curvas analíticas e utilização do material certificado de referência da NIST (National Institute of Standards and Technology) de sedimento estuarino, o SRM 1646a.

Realizaram-se ajustes no protocolo analítico para a extração sequencial das frações do fósforo sedimentar e na análise de seus respectivos extratos sob a forma de ortofosfatos (conforme descrito na seção 3.3.1), com posterior execução da validação do protocolo analítico em termos de recuperação das frações de fósforo e verificação da reprodutibilidade dos resultados (Tabela 3).

Tabela 3 - Resultados do fracionamento de fósforo sedimentar utilizando o material certificado NIST SRM 1646 de sedimento estuarino, com as concentrações médias ($\mu\text{mol P g}^{-1}$), percentuais de recuperação e desvios padrão.

	P-Bio	P-Fe	P-CFAP	P-FAP	P-Org	P-Total	%Recuperação
SRM 1	1,1	4,8	1,0	1,3	1,3	9,5	109,3
SRM 2	0,8	4,5	1,3	1,4	1,5	9,4	107,8
SRM 3	0,8	4,4	1,5	1,3	1,5	9,4	108,2
SRM 4	0,8	4,4	1,3	1,3	1,4	9,4	107,9
Média	0,9	4,6	1,3	1,3	1,4	9,4	108,3
Desvio Padrão	0,14	0,15	0,15	0,03	0,07	0,05	0,61

Durante a execução do presente estudo, não foram encontrados materiais de referência propriamente específicos para a extração sequencial de fósforo em sedimentos estuarinos. Por este motivo, foi escolhido o NIST SRM 1646a, que mais se assemelha às amostras de sedimentos do Estuário do Rio Coreaú. O material NIST SRM 1646a possui como valor de referência para o P-Total de $8,7 \mu\text{mol P g}^{-1}$, o valor médio adquirido foi de $9,4 \mu\text{mol P g}^{-1}$ ($n = 4$), com recuperação 108,3% e desvio padrão de 0,61. Berbel (2008), em sua validação do método *SEDEX* com a utilização do NIST

SRM 1646a para aplicação em amostras de sedimentos estuarinos e marinhos, obteve uma recuperação de 99% e uma concentração média de $8,30 \mu\text{mol P g}^{-1}$ ($n = 7$). Assim, os resultados observados no presente trabalho foram considerados satisfatórios para aplicação nas amostras do Estuário do Rio Coreaú.

4.2 FRACIONAMENTO DO FÓSFORO, %COT E CLOROFILA-A NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO COREAÚ

Os resultados obtidos para as frações de fósforo, carbono orgânico total (COT), clorofila-*a* (Ce,*a*) das amostras de sedimentos superficiais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentrações das formas de fósforo sedimentar em $\mu\text{mol P g}^{-1}$, percentual de carbono orgânico total (%COT) e os teores de clorofila-*a* (Chl-*a*) em $\mu\text{g g}^{-1}$, nos sedimentos superficiais do Estuário do Rio Coreaú, Camocim, Ceará.

	P-Bio	P-Fe	P-CFAP	P-FAP	P-Org	P-Total	%COT	Chl- <i>a</i>
S1	3,1	4,4	2,7	1,6	3,1	15,0	4,0	186,8
S2	3,5	7,7	3,2	2,2	3,8	20,5	3,9	211,1
S3	2,3	3,0	2,0	1,3	2,7	11,3	3,6	263,6
S4	3,9	3,5	2,0	1,9	4,4	15,8	3,7	111,0
S5	1,9	3,9	1,7	1,7	3,5	12,8	3,8	112,5

As concentrações de P-Total variaram de 11,3 (S3) a 20,5 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ (S2), ambos os valores extremos em pontos distantes das fazendas de carcinicultura (Figura 7). Os resultados foram bastante semelhantes aos obtidos por Fang *et al.* (2007), no Mar Leste da China, que variaram de 13,5 a 22,3 $\mu\text{mol P g}^{-1}$, seus dados mostraram que há um aporte continental e um acúmulo significativo de fósforo, sendo considerado natural já que a fração predominante foi o P-FAP. Por outro lado, Marins *et al.* (2007) observaram valores bem menores no Estuário do Rio Jaguaribe, que variaram de 2,5 a 5,1 $\mu\text{mol P g}^{-1}$, localizado também na costa cearense. Tal estuário tem cerca de 86 fazendas de cultivo de camarão, sendo considerado o principal polo de produção de camarão no estado do Ceará. Entretanto, segundo estimativas realizadas por Lacerda (2008), o Estuário do Rio Coreaú recebe uma carga antropogênica total de fósforo em torno de 501 t ano⁻¹, enquanto que no Estuário do Rio Jaguaribe o aporte é de 330 t ano⁻¹, sendo as principais fontes a pecuária, a agricultura e os efluentes domésticos e industriais. De acordo com essa estimativa, a carcinicultura corresponde a uma carga de

fósforo de 2,0% no Coreaú e de 8,8% no Jaguaribe. Deste modo, o compartimento sedimentar do Estuário do Rio Coreaú exerce as importantes funções de fonte e/ou sumidouro de fósforo.

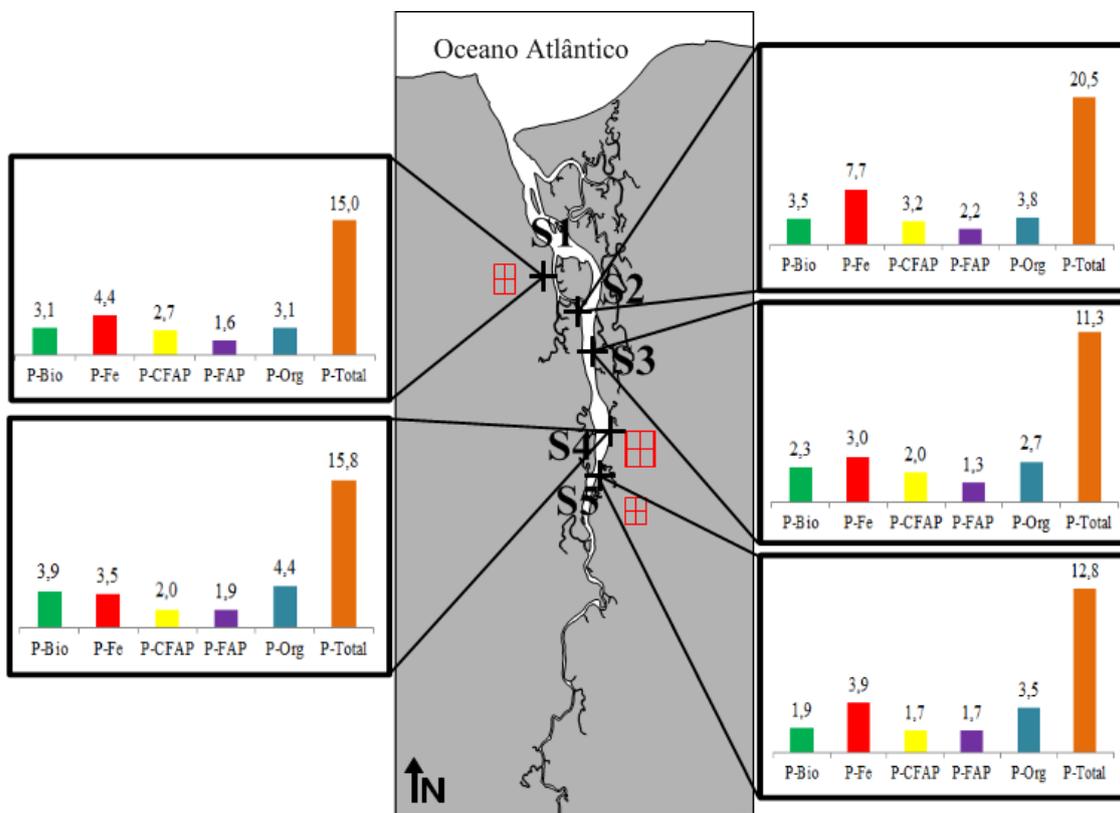


Figura 7 - Distribuição espacial das frações de fósforo e P-Total em $\mu\text{mol P g}^{-1}$, nos sedimentos superficiais do Estuário do Rio Coreaú.

Persaud *et al.* (1993) elaboraram um guia para avaliação do grau de contaminação de sedimentos dos Lagos do Canadá e estabeleceram para o P-Total a concentração de $19,4 \mu\text{mol P g}^{-1}$ como valor de referência para um baixo grau de contaminação, não sendo prejudicial à qualidade da água e do sedimento e, conseqüentemente, à maioria dos organismos. Segundo esses pesquisadores, valores mais elevados que o de referência indicam a importância de monitoramentos para a avaliação e gerenciamento de possíveis processos de eutrofização. No presente estudo, a concentração média foi de $15,1 \mu\text{mol P g}^{-1}$, porém, no ponto S2 a concentração obtida de P-Total foi de $20,5 \mu\text{mol P g}^{-1}$.

As frações que apresentaram as maiores concentrações nos sedimentos superficiais foram P-Bio que variou de 1,9 (S5) a $3,9 \mu\text{mol P g}^{-1}$ (S4), a fração P-Fe que

apresentou concentrações na faixa de 3,0 (S3) a 7,7 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ (S2) e o P-Org com 2,7 (S3) a 4,4 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ (S4) (Tabela 4 e Figura 7). As frações P-Bio, P-Fe e P-Org são consideradas de fácil liberação para a coluna d'água e conseqüente disponibilidade de fósforo (ortofosfato) para a produtividade primária, pois são suscetíveis aos processos de dessorção por meio da degradação da matéria orgânica, redução dos oxi-hidróxidos de ferro e ressuspensão dos sedimentos (Ruttenberg & Berner, 1993; Samadi-Maybodi *et al.*, 2013). Portanto, concentrações elevadas destas frações podem vir a ocasionar processos de eutrofização como, por exemplo, florações de algas (*blooms*).

A fração que apresentou maior predominância foi o P-Fe com cerca de 30% do P-Total. Este comportamento demonstra que os oxi-hidróxidos são os principais controladores da imobilização ou mobilização do fósforo nos sedimentos no Estuário do Rio Coreaú. O mesmo padrão foi observado por Marins *et al.* (2007) no Estuário do Rio Jaguaribe - Ceará, onde os autores constataram que os percentuais de P-Fe variaram de 30 a 36% do P-Total, sendo este aumento relacionado ao despejo de efluentes *in natura* (sem tratamento adequado) que indica a capacidade dos sedimentos em manter imobilizado o fósforo. Hou *et al.* (2013) e Xiang & Zhou (2011) estudaram ambientes lacustres temperado e subtropical, respectivamente, e também observaram que os incrementos nas concentrações de P-Fe estavam associados à origem antrópica, sendo enfatizada a fração P-Fe como um indicativo de contaminação das áreas.

O P-Org compôs aproximadamente 23% do P-Total, provavelmente há uma contribuição nesta fração decorrente dos dejetos das fazendas de carcinicultura, pois as maiores concentrações se deram nas estações S1, S4 e S5 situadas nas proximidades dos tubos de coleta e despejo de água destas fazendas (Figura 8). Um dos principais problemas ambientais associados à carcinicultura é a disposição de elevadas quantidades de material orgânico (Páez-Osuna, 2001). Porém, pode haver uma contribuição na fração P-Org pela decomposição dos restos da vegetação de mangue das margens do Estuário do Rio Coreaú. Fabre *et al.* (1999), por exemplo, verificaram que o aporte de fósforo sedimentar proveniente do mangue do Estuário do Rio Sinnamary, situado na Guiana Francesa, (Tabela 5) depende dos diferentes estágios de seu ciclo de vida do mangue, sendo maiores os incrementos de P-Org no mangue dito morto em comparação com o mangue misto, que é composto por plantas nas fases jovem, madura e morta.



Figura 8 - Tubo de coleta e despejo de água de uma das fazendas de carcinicultura instalada às margens do Estuário do Rio Coreau, estação S1.

Tabela 5 - Comparativo das espécies de fósforo sedimentar obtidos no presente trabalho com dados da literatura. Concentração dada em $\mu\text{mol P g}^{-1}$.

Área de estudo	P-Bio	P-Fe	P-CFAP	P-FAP	P-Org	P-Total	Autores
Mar Leste da China (China)	-	1,8	1,4	17,2	4,2	24,6	Fang <i>et al.</i> (2007)
Lago Koronia (Grécia)	0,3	0,3	7,1	-	31,5	42,2	Fytianos; Kotzakioti
Lago Volivi (Grécia)	0,4	0,2	11,7	-	23,5	32,2	(2005)
Lago Erken (Suécia)	3,4	14,4	15,1	16,1	10,0	59,1	Goedkoop; Pettersson (2000)
Mar Cáspio (Irã)	0,7	2,4	6,5	0,1	0,1	9,3	Samadi-Maybodi <i>et al.</i> (2013)
Delta do Rio Mackenzie (Alasca, EUA)	1,2	7,5	7,2	10,0	4,0	29,9	Zhang <i>et al.</i> (2010)
Baía da Flórida (EUA)	0,8	1,3	4,1	0,8	2,0	9,0	Zhang <i>et al.</i> (2004)
Estuário do Rio Sinnamary (Guiana Francesa)	-	11,3	2,4	-	12,3	26,0	Fabre <i>et al.</i> (1999)
Estuário do Rio Jaguaribe (Ceará, Brasil)	-	1,4	0,8	0,6	1,1	3,9	Marins <i>et al.</i> (2007)
Estuário do Rio Coreau (Ceará, Brasil)	2,9	4,5	2,3	1,8	3,5	15,1	Presente trabalho

A terceira fração com maior representatividade foi a P-Bio com uma concentração média de $2,9 \mu\text{mol P g}^{-1}$, correspondendo a cerca de 19% do P-Total. As

concentrações elevadas desta fração implicam em um aporte recente ou constante de ortofosfatos (fosfato inorgânico dissolvido, PID) que podem estar associadas a fontes antrópicas ou mesmo a processos atuantes na liberação ou aprisionamento de PID dos sedimentos como, por exemplo, a dessorção ou sorção pelos oxi-hidróxidos de ferro e pela decomposição microbiana de P-Org (Huanxin *et al.*, 1994). Variáveis ambientais como temperatura e salinidade também influenciam no comportamento de liberação do P-Bio e na concentração de PID (Zhang *et al.*, 2004).

Wang *et al.* (2013) investigaram o risco da ocorrência de eutrofização no Estuário do Rio Zhujiang, situado na região sul da China. Esses autores observaram que o P-Bio foi a menor fração, sendo responsável por apenas 8% do P-Total. A menor concentração do P-Bio foi observada em sedimentos situados nas áreas com densa vegetação de macrófitas, o que sugere a eficiência desses organismos na assimilação quantidade considerável do P-Bio sedimentar. Conseqüentemente, tal assimilação reduz a liberação de fósforo para a coluna d'água.

As frações P-CFAP e P-FAP apresentaram os menores percentuais, 15% e 11%, respectivamente. As concentrações de P-CFAP variaram de 1,7 a 3,2 $\mu\text{mol P g}^{-1}$, sendo as mais elevadas observadas nas estações amostrais próximas da foz do estuário e sob maior influência de águas marinhas. Nessas circunstâncias, provavelmente as condicionantes ambientais oxidantes como pH alcalino e a presença de carbonatos (Huanxin *et al.*, 1994; Ruttenberg, 1992) foram favoráveis à formação de P-CFAP. Zhang *et al.* (2004) também observaram concentrações mais elevadas desta fração em pontos mais externos da Baía da Flórida (EUA). Já o P-FAP variou de 1,6 a 2,2 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ no Estuário do Rio Coreau, esta fração é associada ao aporte continental já que se trata da forma de fósforo intemperizada da apatita de origem ígnea e metamórfica. Porém, a distribuição do P-FAP não refletiu o comportamento esperado, já que as concentrações foram sensivelmente maiores nos pontos locados na porção do baixo estuário (Tabela 5). Marins *et al.* (2007), em seu estudo no Estuário do Rio Jaguaribe (Ceará, Brasil), verificaram que a distribuição do P-FAP ao longo do estuário mostrou de maneira evidente a influência continental sobre esta fração, considerado pelos autores uma importante ferramenta para traçar um possível aporte fluvial. O fato de o P-FAP ter tido a menor representatividade no P-Total pode ser associado à baixa pluviosidade que para o ano de 2012 (amostragem dos sedimentos) foi em média de 62,5 mm. A intensidade das chuvas pode ser um fator contribuinte para as

concentrações do P-FAP devido à intensificação de processos de intemperismo e erosão como será exposto na próxima seção **4.3**, em que são discutidos os resultados dos testemunhos.

O percentual de carbono orgânico total (%COT) ao longo de todo o Estuário do Rio Coreaú apresentou-se praticamente constante com uma variação de 3,6% a 4,0%. Tal observação indica uma contribuição orgânica proveniente da decomposição dos restos da vegetação de mangue corroborada pelas concentrações de P-Org obtidas no presente trabalho (Tabela 4). Entretanto, não se pode descartar a associação do %COT com o aporte pelos efluentes das fazendas de camarão, pois estudos de Black *et al.* (2012) indicaram percentuais semelhantes em sedimentos próximos de tanques de piscicultura (cultivo de peixe) que variaram entre 4,7% a 6,8% de COT. Persaud *et al.* (1993) estabeleceram como percentual máximo de carbono orgânico total (%COT) em sedimentos igual a 1% para que um ecossistema seja considerado não poluído.

É importante salientar que os valores estabelecidos por Persaud *et al.* (op. cit.) para o P-Total e %COT foram especificados para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos, tendo como base de estudo os Grandes Lagos (Great Lakes, em inglês) no Canadá. Portanto, as condições climáticas, de aporte orgânico natural, entre outros, podem ser bastante discrepantes quando comparadas com as do Estuário do Rio Coreaú que está situado em uma região tropical, possui uma hidrodinâmica elevada com a entrada e saída de maré, e apresenta uma escassez de dados ambientais.

Os teores de clorofila-*a* (Chl-*a*) variaram de 111,0 a 263,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 4), valores ligeiramente mais elevados que os observados por Nalepa & Quigley (1987) que foram de 1 a 212 $\mu\text{g g}^{-1}$, nos sedimentos do Lago de Michigan (EUA). Segundo os autores, as altas concentrações do pigmento clorofílico são indicativas de uma elevada produtividade primária, tanto na coluna d'água quanto no compartimento sedimentar devido ao fitoplâncton e ao fitobentos. Moreno & Niell (2004) associaram o incremento de Chl-*a* ao acúmulo de material orgânico nos sedimentos, sendo considerado uma condição típica de ambientes estuarinos antropizados.

A Tabela 6 apresenta os coeficientes de correlação (Pearson) para os dados dos sedimentos superficiais.

Tabela 6 – Matriz de correlação entre as formas de fósforo, percentual de carbono orgânico e clorofila-*a* das amostras superficiais do Estuário do Rio Coreau (n = 40; p < 0,05).

	P-Bio	P-Fe	P-CFAP	P-FAP	P-Org	P-Total	%COT	Chl- <i>a</i>
P-Bio	1							
P-Fe	0,389	1						
P-CFAP	0,507	0,872	1					
P-FAP	0,625	0,827	0,596	1				
P-Org	0,707	0,253	0,037	0,746	1			
P-Total	0,731	0,906	0,827	0,931	0,570	1		
%COT	0,092	0,567	0,574	0,489	0,080	0,486	1	
Chl- <i>a</i>	-0,155	0,170	0,401	-0,347	-0,714	-0,043	-0,265	1

A baixa correlação entre o P-Org e a clorofila-*a* pode estar relacionada à mistura de fontes, como organismos produtores aquáticos e restos da vegetação de mangue. Goedkoop & Peterson (2000), por exemplo, observaram uma correlação significativa entre os parâmetros P-Org, clorofila-*a* e P-Bio em sedimentos lacustres com consideráveis depósitos de fitodetritos, sendo tais depósitos as principais fontes de matéria orgânica.

A fração P-Bio apresentou correlação positiva com praticamente todas as outras frações, com exceção a P-Fe. Isso sugere que P-Bio atua nos processos de dessorção de ortofosfatos por meio da decomposição de P-Org e também como fonte de fósforo para a formação de P-CFAP.

A correlação positiva entre as frações P-Org e P-FAP pode estar relacionada com processos erosivos e lixiviações decorrentes do desmatamento e escavações das áreas de manguezal e apicum nas margens do estuário. Tais processos erosivos se deveram à construção de uma fazenda de camarão de grande porte durante o período de 2011 e 2012, ano em que foram feitas as coletas de sedimento para o presente estudo.

A boa correlação observada entre P-Fe e P-CFAP está provavelmente associada à liberação do fósforo dos oxi-hidróxidos de ferro em função do gradiente de salinidade e a formação de P-CFAP (fósforo ligado aos carbonatos). Já a correlação positiva

elevada entre P-Fe e P-FAP pode ser devido ao aporte de origem continental de ambas as frações.

O %COT apresentou correlação significativa com as frações P-Fe e P-CFAP, o que sugere que tais frações sejam dependentes de organismos autotróficos e heterotróficos. Os exemplos dessa dependência podem ser destacados pelos processos de decomposição da matéria orgânica que envolvem microrganismos aeróbicos. Condições de anoxia devido ao excesso de matéria orgânica em degradação favorecem a liberação do fósforo ligado aos oxi-hidróxidos de ferro. Além disso, o P-CFAP pode estar relacionado à produção da apatita biogênica pelos peixes (hidroxiapatita, presente nos ossos).

4.3 FRACIONAMENTO DO FÓSFORO, %COT E CLOROFILA-A NOS SEDIMENTOS DOS TESTEMUNHOS DO ESTUÁRIO DO RIO COREAÚ

Os resultados observados nos sedimentos dos testemunhos T1 (situado próximo à foz) e T2 (locado a montante) do Estuário do Rio Coreaú estão apresentados em tabelas, nos anexos A e B.

Dados sobre a taxa de sedimentação e granulometria em testemunhos coletados durante o mesmo período de amostragem do presente trabalho, no Estuário do Rio Coreaú, foram fornecidos por Suzan Rodrigues (comunicação pessoal). Os dados para o T1 foram comparados com os do testemunho amostrado a aproximadamente 400 m de distância e o T2 com os resultados do testemunho coletado no mesmo ponto.

A taxa de sedimentação considerada para o testemunho 1 (T1) foi de 1 cm ano^{-1} , enquanto para o testemunho 2 (T2) foi de $0,33 \text{ cm ano}^{-1}$ (Susan Rodrigues, comunicação pessoal).

A granulometria no T1 foi predominantemente arenosa, apresentando-se da seguinte forma, em ordem decrescente: areia fina > lama > areia média > areia grossa > coloide. No T2, os sedimentos foram compostos majoritariamente por lama (silte e argila) em praticamente todo o testemunho, com a exceção das profundidades entre 18 a 26 cm onde a predominância foi de sedimentos arenosos (Susan Rodrigues, comunicação pessoal).

É importante salientar que os dados da taxa de sedimentação podem sofrer alterações ao longo do estuário devido a ações de maré, processos erosivos (naturais ou antrópicos), bioturbação, entre outros fatores. Apesar destas variáveis, as taxas foram utilizadas nos gráficos dos testemunhos como estimativa de tempo (eixo secundário), como poderá ser observada nas figuras a seguir.

4.3.2 Formas de fósforo:

As concentrações de P-Total se apresentaram na faixa de 7,6 (no T1) a 22,6 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ (no T2). Estes valores são semelhantes aos encontrados em perfis verticais nos sedimentos do Estuário do Rio Zhujiang, situado na região Sul da China, que variaram aproximadamente entre 14,6 a 26,5 $\mu\text{mol P g}^{-1}$, sendo associado ao aporte elevado de matéria orgânica proveniente da descarga das estações de tratamento de esgoto às margens do estuário (Wang *et al.*, 2013). As concentrações de P-Total foram baixas em T1 quando comparadas com as obtidas em T2, provavelmente devido à granulometria e condições deposicionais. O sedimento fino predominante em T2, por exemplo, deve favorecer a deposição de fósforo, bem como o transporte através de processos como adsorção e floculação, entre outros (Ruttenberg, 1992; Andrieux-Loyer & Aminot, 2001). Vale ressaltar que o T1 está locado mais a jusante do Estuário do Rio Coreá, portanto está mais sujeito a forçantes como ondas e das correntes de marés que podem ocasionar na ressuspensão dos sedimentos e liberar o fósforo para a coluna d'água.

Conforme pode ser visualizado na Figura 9, ocorrem máximos na distribuição vertical de P-Total, em ambos os testemunhos. No T1 se pode associar o incremento na concentração de P-Total, em meados da década de 1990, pelo desmatamento e escavações para construção das fazendas, já que a fração P-FAP foi a principal responsável por este comportamento devido a sua máxima concentração conforme indicado na Figura 13. Enquanto que no T2, a elevação no P-Total, pode-se relacionar a fração P-Fe que apresentou concentração máxima no final da década de 1980 (Figura 11), o que pode indicar o início ou aumento das atividades pelas fazendas de carcinicultura presentes no Estuário do Rio Coreá.

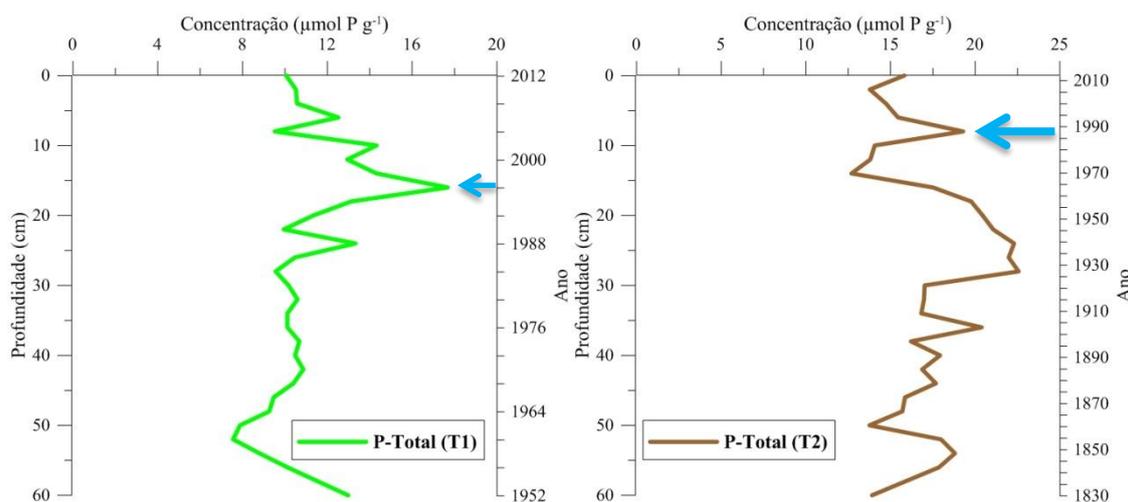


Figura 9 - Distribuição vertical do P-Total nos testemunhos T1 (jusante) e T2 (montante) do Estuário do Rio Coreaú. As setas indicam os máximos do P-Total nas décadas de 1990 (T1) e de 1980 (T2).

As concentrações da fração P-Bio variaram de 0,6 a 2,3 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ no Testemunho 1 (T1) e corresponderam a apenas 9,2% do P-Total. Concentrações similares foram obtidas por DeLaney & Anderson (1997) em um estudo realizado nos sedimentos da Elevação do Ceará, que foram na faixa de 0,1 a 2,7 $\mu\text{mol P g}^{-1}$. Esta similaridade demonstra que a fração P-Bio pode ser uma importante fonte de fósforo para a coluna d'água tanto em ambientes costeiros e marinhos.

A fração P-Bio apresentou um comportamento inverso nos testemunhos. No T1 as concentrações de P-Bio foram ligeiramente mais elevadas nos primeiros 10 cm, enquanto que no T2 com o aumento da profundidade se observou um incremento nos seus valores (Figura 10). Segundo Wang *et al.* (2013), uma possível fonte de P-Bio é a fração P-CFAP, através da liberação de fósforo ligado ao carbonato de cálcio (CaCO_3), o que pode explicar este incremento no P-Bio e a depleção do P-CFAP no T2 (Figura 11 e 13) a partir de 30 até 60 cm. É importante lembrar que na fração P-CFAP além do fósforo ligado à apatita autigênica e biogênica há também o ligado ao CaCO_3 .

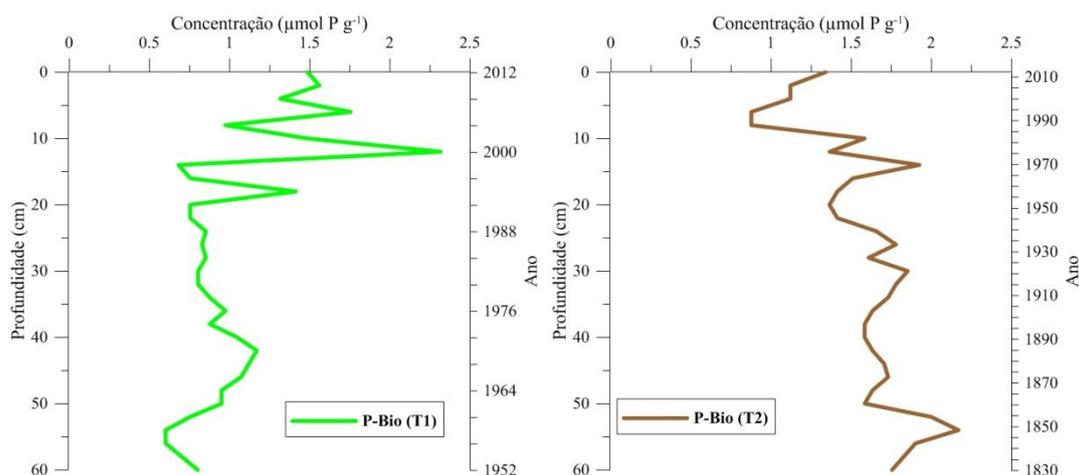


Figura 10 - Distribuição vertical da fração P-Bio nos testemunhos T1 (jusante) e (montante) T2 do Estuário do Rio Coreau.

O P-Fe apresentou um percentual de 27,6% do P-Total, com concentrações que variaram de 0,9 (T1) a 10,2 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ (T2). Os valores mais elevados do P-Fe foram observados no T2 em praticamente todas as profundidades (Figura 11). Isso pode estar relacionado ao fato deste ponto ter maior influência de águas continentais, pois em sistemas estuarinos é comum a ocorrência da dessorção do fósforo ligado aos oxihidróxidos de ferro na presença de um gradiente de salinidade, conforme atestou Lebo (1991) no Estuário de Delaware (EUA). Diferentemente do observado por Conley *et al.* (1995), o processo de sedimentação na Baía de Chesapeake (EUA) foi o principal atuante sobre a fração P-Fe, e também da P-FAP, na zona de transição entre águas marinhas e doces.

As concentrações de P-Fe obtidas nos testemunhos do Estuário do Rio Coreau foram maiores nas camadas superficiais entre 0 e 10 cm de profundidade, em ambos os testemunhos (Figura 11). Zhang *et al.* (2010) observaram comportamento e concentrações semelhantes aos observados no presente trabalho, onde os sedimentos situados no Delta do Rio Mackenzie (Alasca, EUA) apresentaram a menor concentração com 1,79 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ nas maiores profundidades, e a concentração máxima foi de 9,88 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ nas camadas superficiais. A explicação proposta pelos autores para a redução dos oxihidróxidos de ferro nas camadas sedimentares mais profundas e antigas foi à atuação da diagênese. Krom & Berner (1981), em seu estudo nos sedimentos de Long Island Sound (EUA), atestaram que as concentrações de P-Fe diminuíram com o aumento da profundidade nos testemunhos a partir da zona anóxica (> 10 cm), onde a

atividade microbiana sobre a matéria orgânica é mais acentuada e provoca a redução do ferro e a diminuição das concentrações de P-Org e P-Bio. Perfil observado somente no T1 para as frações P-Bio e P-Fe, o P-Org teve comportamento pouco variável, como será discutido posteriormente.

Como já discutido na seção anterior (4.2), a fração P-Fe pode ser uma indicadora de poluição antrópica, pois é uma das principais frações que controlam a liberação e/ou imobilização do fósforo no compartimento sedimentar (Hou *et al.*, 2013; Xiang & Zou, 2011). Assim, o incremento na concentração de P-Fe, no final da década de 1980, pode ser associado ao início ou aumento da produção pelas fazendas de carcinicultura, já que não há dados sobre a instalação da primeira fazenda às margens do Estuário do Rio Coreaú devido à falta de fiscalização dos órgãos reguladores.

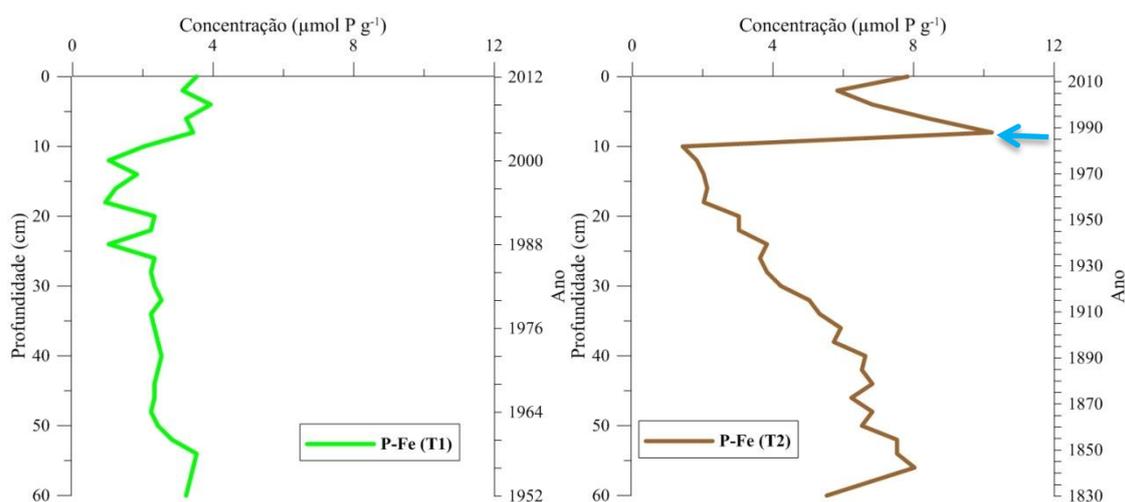


Figura 11 - Distribuição vertical da fração P-Fe nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú. A seta destaca a concentração máxima do P-Fe na década de 1980 (T2).

O P-CFAP variou de 0,7 (T2) a 6,7 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ (T1), sendo responsável por 20,0% da composição do P-Total. Nos primeiros 10 cm de profundidade dos testemunhos, as concentrações foram mais baixas, após ocorreu um aumento (Figura 12). Este comportamento é controlado possivelmente devido aos processos de diagênese inicial com a decomposição da matéria orgânica e redução dos oxi-hidróxidos de ferro, o que pode levar à liberação do fósforo na forma de ortofosfatos para posterior formação do mineral fluorapatita carbonática (Slomp *et al.*, 1996), este perfil fica bastante evidente com o comportamento inverso apresentado pelas frações P-Fe e P-CFAP nos testemunhos (Figura 11 e 12).

As concentrações nas camadas superficiais (até 10 cm de profundidade) foram semelhantes nos dois testemunhos, isso pode ser associado não somente à penetração de águas salinas ricas em carbonatos de cálcio, mas vale lembrar que a fração P-CFAP é composta também pelo fósforo ligado à apatita biogênica. As possíveis fontes da hidroxiapatita, mineral que está presente em ossos e dentes e escamas de peixes, para o estuário são os dejetos das pequenas cooperativas de pescadores do município de Camocim.

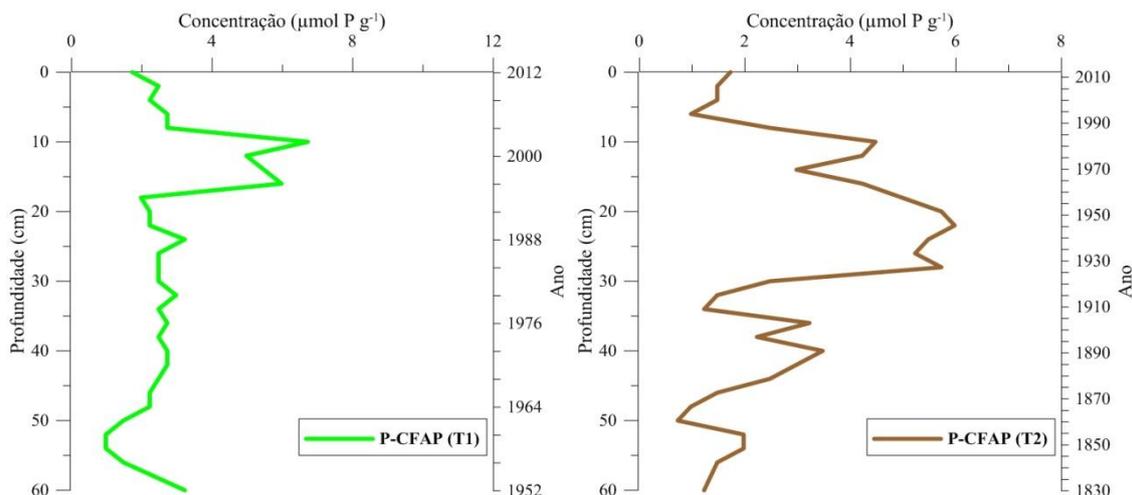


Figura 12 - Distribuição vertical da fração P-CFAP nos testemunhos do Estuário do Rio Coreáú.

A fração P-FAP apresentou um comportamento semelhante a do P-CFAP em profundidade, nos dois testemunhos. As concentrações do P-FAP tiveram uma variação na faixa de 1,2 a 9,0 $\mu\text{mol P g}^{-1}$, apresentaram-se como a fração mais representativa do P-Total (28%). O P-FAP é associado ao aporte continental por se tratar do fósforo intemperizado de rochas ígneas e metamórficas. Ao contrário do que era esperado, as concentrações mais elevadas de P-FAP nos primeiros centímetros ocorreram no T1 (localizado próximo à foz do estuário) (Figura 13). Isso mostra que o Estuário do Rio Coreáú é predominantemente influenciado por material continental. Fang *et al.* (2007), em seu estudo nos sedimentos do Mar Leste da China, obtiveram concentrações mais elevadas que as do presente trabalho para o P-FAP que variaram na faixa de 9,35 a 17,21 $\mu\text{mol P g}^{-1}$, e associaram estes valores as elevadas taxas de acúmulo de sedimentos e de eficiência em depositar o fósforo.

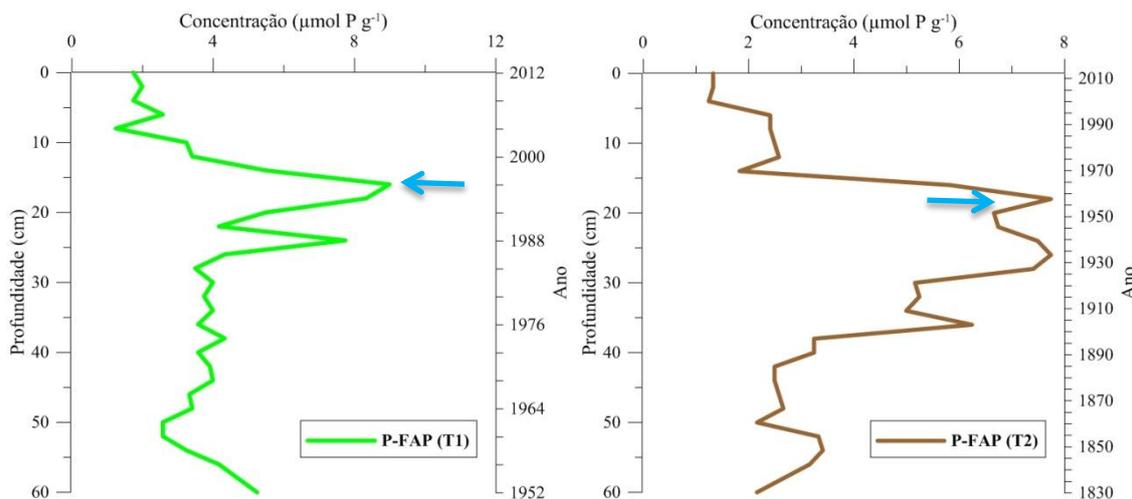


Figura 13 - Distribuição vertical da fração P-FAP nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreaú. As setas indicam os máximos nas décadas de 1990 (T1) e entre as de 1950 e 1970 (T2).

O incremento nas concentrações do P-FAP pode estar relacionado ao aumento das chuvas, bem como à intensidade de processos erosivos por ventos, ondas e marés. Segundo dados da FUNCEME (Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos), durante o período entre a década de 1950 e 1970, os valores médios de precipitação pluviométrica foram de 87,4 a 148,9 mm (Figura 14), que são coincidentes com os valores máximos de P-FAP no testemunho T2 (Figura 13). Para o testemunho T1, no entanto, a concentração máxima de P-FAP ocorrera na década de 1990, o que pode estar associada à proximidade com as fazendas de camarão e os desmatamentos e escavações para obras nas fazendas.

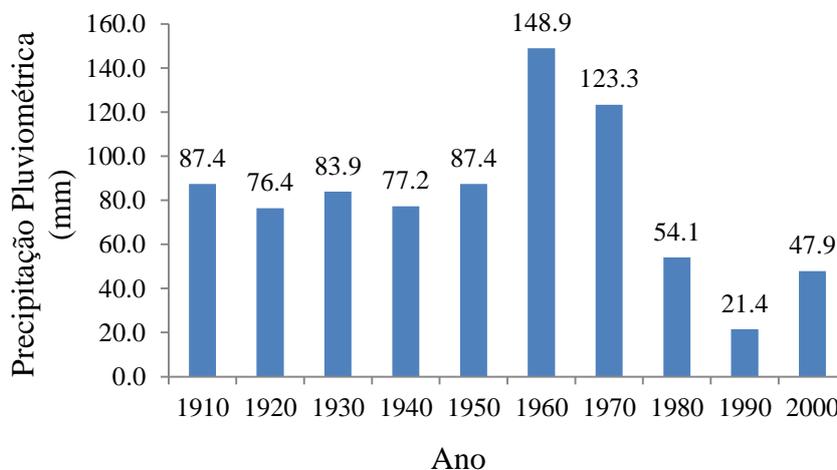


Figura 14 - Valores médios da intensidade pluviométrica no Estuário do Rio Coreaú, Camocim, Ceará. Fonte: FUNCEME.

As maiores concentrações de P-Org foram obtidas no T2 (2,8 a 4,1 $\mu\text{mol P g}^{-1}$), em toda a sua extensão, consistente com a localização mais a montante do estuário onde se tem marcadamente a presença de vegetação de mangue (Figura 15). Segundo Zhang *et al.* (2012), concentrações elevadas de P-Org podem estar relacionadas à predominância de argila, conforme observaram no Lago Nansi (China). No T2, os sedimentos apresentaram principalmente silte e argila. Entretanto, no T1 as concentrações de P-Org foram menores e variaram de 0,4 a 2,2 $\mu\text{mol P g}^{-1}$ (Figura 15), possivelmente devido à sua granulometria mais grosseira com a predominância de areia média e fina que não favorecem a deposição orgânica.

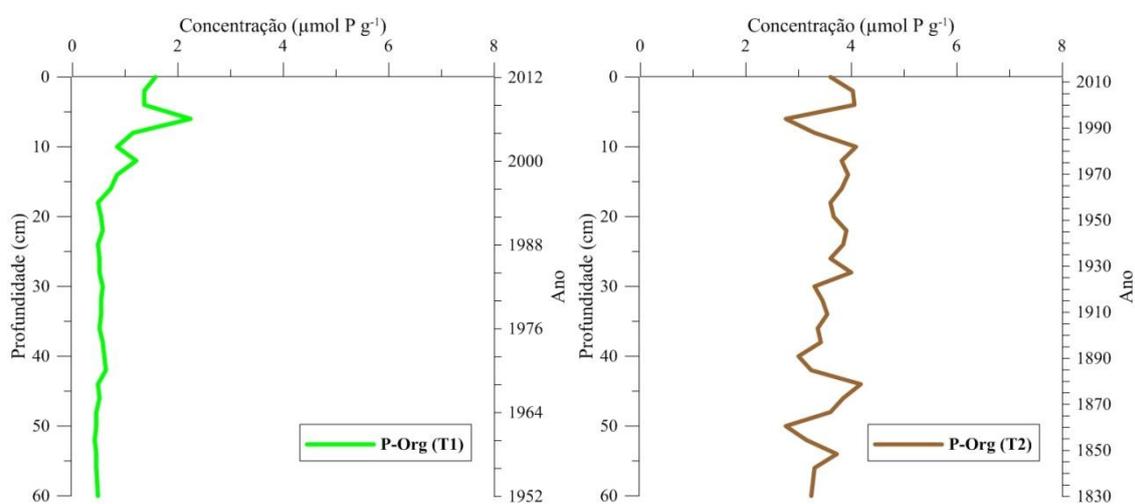


Figura 15 - Distribuição vertical do P-Org nos testemunhos T1 e T2 do Estuário do Rio Coreáú.

4.3.3 %COT e clorofila-*a*:

O %COT teve o mesmo perfil apresentado pelo P-Org, os percentuais variaram de 1,7 a 3,7% (T1) e de 3,6 a 3,9% (T2), o que sugere que tais parâmetros apresentam fontes similares, senão as mesmas, como observado por Fabre *et al.* (1999). No entanto, somente para o T1 ficou evidente o incremento do aporte orgânico nas camadas mais superficiais pela recente colonização da vegetação de mangue, como se pode observar com a elevação das concentrações do P-Org e do %COT (Figura 15 e 16).

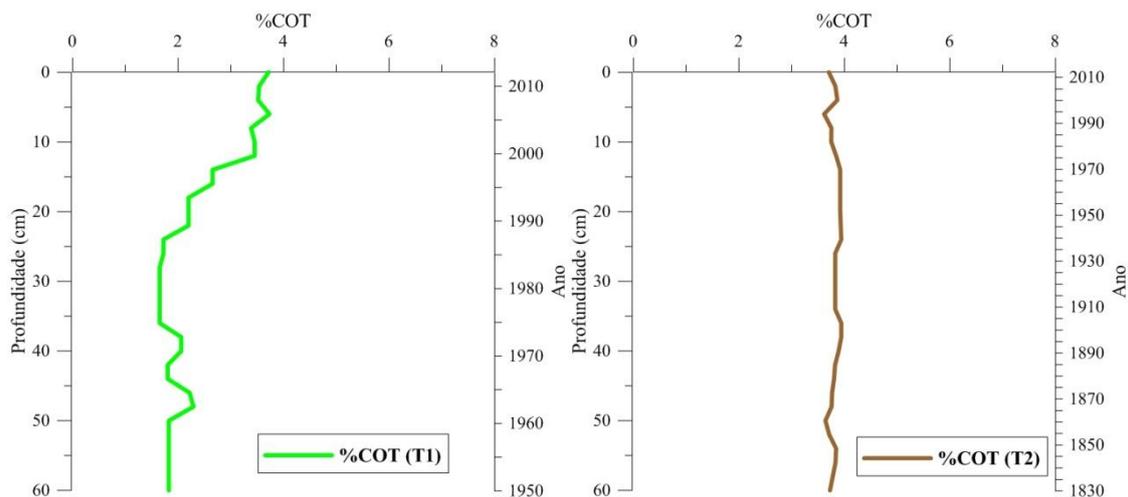


Figura 16 - Distribuição vertical do percentual de carbono orgânico total nos testemunhos T1 e T2 no Estuário do Rio Coreaú.

As concentrações dos pigmentos clorofílicos, diferentemente do %COT e do P-Org, apresentaram um perfil bastante estratificado (Figura 17). Os teores de Chl-*a* variaram na faixa de 0,0 (T1) a 474,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (T2). A discrepância de valores em profundidade pode indicar eventos de alta como de baixa produtividade, isto pode ocorrer devido à sazonalidade a que os ecossistemas estuarinos geralmente são submetidos, o que conseqüentemente pode modificar as suas condições hidrogeoquímicas alterando os processos de produção e mineralização da matéria orgânica.

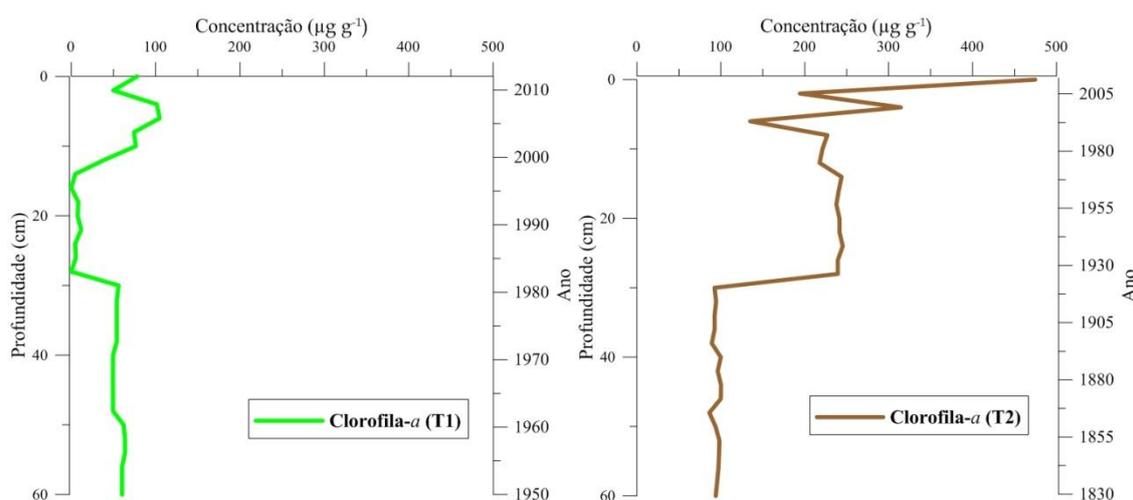


Figura 17 - Distribuição vertical da clorofila-*a* nos testemunhos T1 e T2 no Estuário do Rio Coreaú.

4.3.4 Análise estatística

Assim como para as amostras superficiais foi utilizado o Coeficiente de Correlação de Pearson, o mesmo foi empregado para os dados das variáveis estudadas nos testemunhos T1 e T2 coletados no Estuário do Rio Coreáú (Tabela 7).

Tabela 7 – Matriz de correlação entre as formas de fósforo, percentual de carbono orgânico e clorofila-*a* nos testemunhos do Estuário do Rio Coreáú. (n = 90; p < 0,05)

	P-Bio	P-Fe	P-CFAP	P-FAP	P-Org	P-Total	%COT	Chl- <i>a</i>
P-Bio	1,000							
P-Fe	0,335	1,000						
P-CFAP	0,112	-0,437	1,000					
P-FAP	-0,054	-0,398	0,572	1,000				
P-Org	0,685	0,587	0,113	-0,053	1,000			
P-Total	0,563	0,450	0,466	0,458	0,786	1,000		
%COT	0,762	0,546	0,186	-0,114	0,898	0,732	1,000	
Chl- <i>a</i>	0,313	0,350	0,223	-0,071	0,732	0,548	0,615	1,000

Segundo os coeficientes de correlação, a fração P-Bio e P-Fe se mostraram moderadamente e fortemente relacionadas com o P-Org e %COT, o que demonstra que a decomposição da matéria orgânica é uma importante fonte de fósforo na sua forma biodisponível. Esse material orgânico é provavelmente produzido pelos organismos autotróficos (mangue) do Estuário do Rio Coreáú devido à significativa correlação entre a clorofila-*a*, P-Org e %COT.

Os valores de referência de Persaud *et al.* (1993) e os dados obtidos no presente trabalho mostram que há necessidade da realização de monitoramentos com o intuito de avaliar o potencial de imobilização ou liberação de fósforo do compartimento sedimentar no Estuário do Rio Coreáú. Sugere-se, então, estudos sobre o pH, potencial redox (Eh), salinidade, oxigênio e fósforo dissolvido em amostras de água dos tanques das fazendas e do próprio estuário.

Importante acentuar as alternativas sugeridas por Wang *et al.* (2013) para minimizar e evitar a ocorrência de eutrofização no Estuário do Rio Zhujiang (sul da China), como a atenuação da descarga de fósforo, manutenção das condições favoráveis a precipitação/imobilização do P-Fe/Al e o plantio da vegetação adjacente às margens

para reduzir a liberação de fósforo para a coluna d'água. Em concordância com a alternativa de recolonização pela flora nativa, Lillebo *et al.* (2004) observaram que a vegetação estuarina pode liberar ou imobilizar o fósforo em sedimentos lamosos através de rizomas e raízes.

5 CONCLUSÕES

As concentrações de fósforo, %COT, e clorofila-*a* nos sedimentos superficiais, mostram o elevado potencial de eutrofização que o Estuário do Rio Coreáú possui, principalmente devido às concentrações mais elevadas das frações P-Bio, P-Fe e P-Org. As altas concentrações de P-Org nas proximidades dos efluentes das fazendas de carcinicultura indicam um aporte de fósforo. Porém, é necessário enfatizar que outras fontes antrópicas e não somente as atividades das fazendas de carcinicultura podem contribuir com os aportes de fósforo.

A distribuição vertical de P-total nos testemunhos permitiu inferir, com auxílio de dados de taxa de sedimentação, o período de construção e/ou de início da maior atividade das fazendas de carcinicultura. Esse período provavelmente ocorreu no final da década de 1980 e meados de 1990. Os máximos das concentrações de P-Fe e P-FAP corroboram com tais observações.

O incremento da fração P-FAP nas camadas mais profundas dos testemunhos sugere que no passado as fontes de fósforo para o Estuário do Rio Coreáú eram em sua maioria naturais, decorrentes da quantidade de precipitação pluviométrica e da intensificação dos processos erosivos.

As concentrações do P-Org e o %COT nos testemunhos mostram que as principais fontes de material orgânico para o Estuário do Rio Coreáú são os processos de decomposição dos restos das folhas da vegetação de mangue, amplamente distribuída às margens do estuário, apesar de ser fortemente desmatada pela instalação das fazendas de carcinicultura.

O método de extração sequencial (SEDEX) de fósforo sedimentar se mostrou reprodutivo e eficiente (alto percentual de recuperação) de acordo com a aplicação realizada no material certificado de referência (NIST SRM 1646a). Desta forma, o método pode ser aplicado satisfatoriamente para as amostras de sedimentos estuarinos do Rio Coreáú como ferramenta para avaliação ambiental.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional das Águas (ANA). 2013. *HidroWeb – Sistemas de Informações Hidrológicas*. Acesso em: 28 de dezembro de 2013. Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br/>>.
- Andrieux-Loyer F. & Aminot A. 2001. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French Coastal areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **52**:617-629.
- Antunes A. F. 2005. Estudo de análogos deposicionais e estruturais para o campo de Xaréu. Acesso em: 01 de agosto de 2012. Disponível em: <http://btdt.bczm.ufrn.br/tesesimplificado/tde_arquivos/11/TDE-2006-08-23T072313Z-202/Publico/AlexFA_Cap5.pdf>.
- Arar E.J. 1997. *Method 446.0 in vitro determination of chlorophylls a, b, c₁ + c₂ and pheopigments in marine and freshwater algae by visible spectrophotometry*. Washington D.C., USA: National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, p. 26.
- Arilson J. A. 2008. “Litoralização” de Camocim (CE) e o território usado da praia de Maceió – CE. *Revista Geográfica Acadêmica*, **2**(1):88-97.
- Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC). 2004. *Censo da Carcinicultura Nacional 2004 (resumo dos dados)*. Acesso em: 19 de julho de 2012. Disponível em: <http://www.abccam.com.br/abcc/images/stories/publicacoes/TABELAS_CENSC_SITE.pdf>.
- _____. 2011. *Carcinicultura Brasileira: Processos Tecnológicos, Impactos Sócio-econômicos, Sustentabilidade Ambiental, Entraves e Oportunidades*. Acesso em: 19 de julho de 2012. Disponível em: <http://institutochicomendes.org.br/anuario/?page_id=1331>.
- Berbel G. B. B. 2008. *Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e Plataforma Continental Sudeste (Brasil) e Baía de Almirante (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas*. PhD Thesis, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 102 p.

- Berner R. A. & Rao J. L. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon river and estuary: implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (10):2333-2339.
- Backnas S., Laine-Kaulio H., Klove, B. 2012. Phosphorus forms and related soil chemistry in preferential flowpaths and the soil matrix of a forested podzolic till soil profile. *Geoderma*, **189-190**:50-64.
- Bianchi T. S. 2007. *Biogeochemistry of estuaries*. Nova York, Oxford University Press, 706 p.
- Black K. D., Calder L. A., Nickell T. D., Sayer M. D. J., Orr H., Brand T., Cook E. J., Magill S. H., Katz T., Eden N., Jones K. J., Tsapakis M., Angel D. 2012. Chlorophyll, lipid profiles and bioturbation in sediments around a fish cage farm in the Gulf of Eilat, Israel. *Aquaculture*, **356-357**:317-327.
- Bostrom B., Andersen J. M., Fleischer S., Jansson M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia*, **170**:229-244.
- Burford J. R. & Bremner J. M. 1972. Is phosphate reduced to phosphine in waterlogged soils? *Soil Biology and Biochemistry*, **4**(4):489-495.
- Chen Y. S. R., Butler J. N., Stumm W. 1973. Kinetic study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite. *Environmental Science & Technology*, **7**(4):327-332.
- Coelho J. P., Flindt M. R., Jensen H. S., Lillebo A. I., Pardal M. A. 2004. Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **61**(4):583-590.
- Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais, Serviço Geológico Brasileiro (CPRM). *Diagnóstico do Município de Coreaú*. 2008. Acesso em: 31 de julho de 2012. Disponível em: <
<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?Buscar=Ok&inoid=588&query=simple&search%5Fby%5Fauthorname=all&search%5Fby%5Ffield=tax&search%5Fby%5Fkeywords=any&search%5Fby%5Fpriority=all&search%5Fby%5Fsection=49%2C59%2C18%2C19%2C20%2C21%2C22%2C23%2C24%2C25%2C3%2C39%2C26%2C27%2C41%2C30%2C12%2C13%2C28%2C29%2C4%2C58%2>

C32%2C31%2C33%2C5%2C34%2C35%2C36%2C6%2C42%2C38%2C37%2C7%
2C90%2C51%2C44%2C46%2C8%2C129%2C93%2C94%2C9%2C48%2C11%2C1
39%2C140%2C10%2C52%2C61%2C62%2C60%2C16%2C91%2C122%2C123%2
C124%2C134%2C135%2C136&search%5Fby%5Fstate=all&search%5Ftext%5Fopt
ions=all&sid=36&text=corea%FA>.

- Conley D. J., Smith W. M., Cornwell J. C., Fisher T. R. 1995. Transformation of particle-bound Phosphorus at the Land-Sea interface. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **40**(2):161-176.
- Cook P. J. & McElhinny M. W. 1979. A reevolution of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Economic Geology*, **74**(2):315-330.
- Cotner J. B. JR. & Wetzel R. G. 1992. Uptake of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds by phytoplankton and bacterioplankton. *Limnology and Oceanography*, **37**(2):232-243.
- Crews T. E. & Brookes P. C. 2014. Changes in soil phosphorus forms through time in perennial versus annual agroecosystems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **184**:168-181.
- DeLaney M. L. & Anderson L. D. 1997. Phosphorus geochemistry in Ceara rise sediments. *Proceedings of the Ocean Drilling, Science Results*, **154**:475-482.
- DeLange G. J. 1992. Distribution of various extracted phosphorus compounds in the interbedded turbiditic/pelagic sediments of Madeira Abyssal Plain, eastern North Atlantic. *Marine Geology*, **109**:115-139.
- Dittrich M., Chesnyuk A., Gudimov A., McCulloch J., Quazi S., Young J., Winter J., Stainsby E., Arhonditsis G. 2013. Phosphorus retention in a mesotrophic lake under transient loading conditions: Insights from a sediment phosphorus binding form study. *Water Research*. **47**(3):1433-1447.
- Esteves F. A. 2011. *Fundamentos de Limnologia*. Editora Interciência, 826 p.
- Fabre A., Fromard F. R., Trichon V. 1999. Fractionation of phosphate in sediments of four representative mangrove stages (French Guiana). *Hydrobiologia*, **392**:13-19.

- Fang T. H., Chen J. L., Huh C. A. 2007. Sedimentary phosphorus species and sedimentation flux in the East China Sea. *Continental Shelf Research*, **27**:1465-1476.
- Fernandes R. T. V. 2012. *Recuperação de Manguezais*. Editora Interciência, 92 p.
- Figueiredo M. C. B., Araújo L. F. P., Gomes M. B., Rosa M. F., Paulino W. D., Morais L. F. S. 2005. Impactos ambientais do lançamento de efluentes da carcinicultura em águas interiores – Artigo Técnico. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **10**(2):167-174.
- Fillipelli G. M. & DeLaney M. L. 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(9):1479-1495.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2009. *The State of World Fisheries and Aquaculture 2008*. Roma. Fisheries and Aquaculture Department. 196 p.
- Froelich P. H. 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries - A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnology and Oceanography*, **33**(4):649-668.
- Fytianos K. & Kotzakioti A. 2005. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of northern Greece. *Environmental Monitoring Assessment*, **100**:191-200.
- Gaudette H. E., Flight W. R., Toner L., Folger D. W. 1974. An inexpensive tritiation method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, **44**(1):249-253.
- Goedkoop W. & Pettersson K. 2000. Seasonal changes in sediment phosphorus forms in relation to sedimentation and benthic bacterial biomass in Lake Erken. *Hydrobiologia*, **431**:41-50.
- 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., Kremling K., Ehrhardt M. (eds.) *Methods of Seawater Analysis*, Wiley-VCH, p.159-228.

- Hou D., He J., Lu C., Dong S., Wang J., Xie Z., Zhang F. 2013. Spatial variations and distributions of phosphorus and nitrogen in bottom sediments from a typical north-temperate lake, China. *Environmental Earth Sciences*, **71**(7):3063-3079.
- Huanxin W., Presley B. J., Armstrong D. 1994. Distribution of sedimentary phosphorus in Gulf of Mexico estuaries. *Marine Environmental Research*, **37**:375-392.
- Huerta-Diaz M. A., Tovar-Sánchez A., Filippelli G., Latimer J., Sañudo-Wilhemly S. A. 2005. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxyhydroxides. *Applied Geochemistry*, **20**:2108-2115.
- Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBIO). *Plano de manejo do Parque Nacional de Jericoacoara. Encarte 2 – Análise da região unidade de conservação*. Acesso em: 02 de agosto de 2012. Disponível em: <<http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-conservacao/Analise%20da%20Regiao.pdf>>.
- Jalali M. & Martin N. H. 2013. Soil phosphorus forms and their variations in selected paddy soils of Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**(10):8557-8565.
- Jun Z., Yanhong W., Jorg P., Haijian B., Dong Y., Shouqin S., Luoji, Hongyang S. 2013. Changes of soil phosphorus speciation along a 120-year soil chronosequence in the Hailuoguo Glacier retreat area (Gongga Mountain, SW China). *Geoderma*, **195-196**:251-259.
- Kano M., Miyazaki K., Hasebe S., Hashimoto I. 2000. Inferential control system of distillation compositions using dynamic partial least squares regression. *Journal of Process Control*, **10**(2):157-166.
- Krom M. D. & Berner R. A. 1981. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**(2):207-216.
- Lacerda L. D. 2006. Inputs of nitrogen and phosphorus to estuaries of northeastern Brazil from intensive shrimp farming. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, **10**(2):13-27.

- Lacerda L. D., Molisani M. M., Sena D., Maia L. P. 2008. Estimating the importance of natural and anthropogenic sources on N and P emission to estuaries along the Ceará State Coast NE Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **141**(1-3):149-164.
- Lebo M. E. 1991. Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Marine Chemistry*, **34**(3-4):225-246.
- Lick W. 1986. Modelling the transport of fine-grained sediments in aquatic systems. *Science of the Total Environment*, **55**:219-228.
- Lillebo A. I., Neto J. M., Flindt M. R., Marques J. C., Pardal M. A. 2004. Phosphorus dynamics in a temperate intertidal estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **61**(1):101-109.
- Li Y., Meng C., Gao R., Yang W., Jiao J., Li Y., Wang Y., Wu J. 2014. Study on phosphorus loadings in ten natural and agricultural watersheds in subtropical region of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**(5):2717-2727.
- Lukkari K., Hartikainen H., Leivuori M. 2007. Fractionation of sediments phosphorus revisited. I - Fractionation steps and their biogeochemical basis. *Limnology and Oceanography: Methods*, **5**:433-444.
- Magalhães G. B. & Vicente da Silva E. V. *Da teoria à prática: as unidades geoambientais e sua contribuição para o planejamento territorial cearense*. VI Seminário Latino-Americano de Geografia Física. 2010. Acesso em: 20 de julho de 2012. Disponível em: <<http://www.uc.pt/fluc/cegot/VISLAGF/actas/tema3/gledson>>.
- Marins R. V., Paula Filho F. J., Rocha C. A. S. 2007. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do rio Jaguaribe – costa nordeste oriental brasileira. *Química Nova*, **30**(5):1208-1214.
- McKelvie I. D. 2005. Separation, Preconcentration and Speciation of Organic Phosphorus in Environmental Samples. In: Turner B. L., Frossard E., Baldwin D. S. (eds.) *Organic Phosphorus in the Environment*, CABI Publishing, p. 1-20.

- Meireles A. J. A. & Vicente da Silva E. 2002. Abordagem geomorfológica para a realização de estudos integrados para o planejamento e gestão em ambientes flúvio-marinhos. *Revista electrónica de Geografía y Ciencias Sociales*, **6**(118). Acesso em: 19 de julho de 2012. Disponível em: < <http://www.ub.edu/geocrit/sn/sn-118.htm>>.
- _____. 2010. O ecossistema manguezal do rio Acaraú e os impactos sócio-ambientais das atividades de carcinicultura. Departamento de Geografia. Universidade Federal do Ceará (UFC). Acesso em: 28 de julho de 2012. Disponível em: <http://wp2.oktiva.com.br/portaldomardb/files/2010/08/ACARAU_CARICINICULTURA__jeovah-meireles.pdf>.
- Molisani M. M., Cruz A. L. V., Maia L. P. 2006. Estimativa da descarga fluvial para os estuários do Ceará, Brasil. *Arquivos de Ciências do Mar*, **39**:53-60.
- Moreno S. & Niell F. X. 2004. Scales of variability in the sediment chlorophyll content of the shallow Palmones River Estuary, Spain. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **60**:49-57.
- Nalepa T. F. & Quigley M. A. 1987. Distribution of photosynthetic pigments in nearshore sediments of Lake Michigan. *Journal of Great Lakes Research*, v. **13**(1):37-42.
- Odum E. P. & Barrett G. W. 2008. *Fundamentos de ecologia*. Cengage Learning, p. 612.
- Paéz-Osuna F. 2001. The environmental impact of shrimp aquaculture: causes, effects and mitigating alternatives. *Environmental Management*, **28**(1):131-140.
- Paytan A. & McLaughlin K. 2007. The oceanic phosphorus cycle. *Chemical Reviews*, **107**(2):563-576.
- Persaud D., Jaagumagi R., Hayton, A. 1993. *Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario*. Ministry of Environment and Energy, Ontario, 39 p.
- Reddy K. R. & DeLaune R. D. 2008. *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications*. CRC Press, 774 p.
- Reichert P. & Wehrli B. 2005. Modelling Organic Phosphorus Transformations in Aquatic Systems. In: Turner B. L., Frossard E., Baldwin D. S. (eds.) *Organic Phosphorus in the Environment*, CABI Publishing, p. 349-376.
- Reynolds C. S. & Davies P. S. 2001. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective. *Biology Reviews*, **76**:27-64.

- Ruttenberg K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, **37**(7):1460-1482.
- _____. 2003. The global phosphorus cycle. In: Davis, A. M.; Holland, H. D.; Turekyan, H. H. (eds.) *Treatise on Geochemistry: Meteorites, Comets and Planets*, 8, Elsevier Pergamon, p. 585-643.
- Ruttenberg K. C. & Berner R. A. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(5):991-1007.
- Samadi-Maybodi A., Taheri Saffar H., Khodadoust S., Nasrollahzadeh Saravi H., Najafpour S. 2013. 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*, **113**:67-71.
- Sampaio G. R., Lobão V. R., Rocco S. C. 2001. Uso de fosfatos como aditivos alimentares na redução de exsudato e nos atributos sensoriais da carne do camarão de água doce *Macrobrachium rosenbergii*. *Boletim do Instituto de Pesca*, **27**(1):97-107.
- Schindler D. W., Hecky R. E., Findlay D. L., Stainton M. P., Parker B. R., Paterson M. J., Beaty K. G., Lyng M., Kasian S. E. M. 2008. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, **105**(32):11254-11258.
- Schink B. & Friedrich M. 2000. Phosphite oxidation by sulphate reduction. *Nature*, **406**:37.
- Schulz H. D. & Zabel M. 2006. *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, 583 p.
- Slomp C. P., Epping E. H. G., Helder W., Raaphorst W. V. 1996. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *Journal of Marine Research*, **54**(6):1179-1205.
- Stumm W. & Morgan J. J. 1996. *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, 1022 p.
- Wang L., Ye M., Li Q., Zou H., Zhou Y. 2013. Phosphorus speciation in wetland sediments of Zhujiang (Pearl) River Estuary, China. *Chinese Geographical Science*, **23**(5):574-583.
- Wolanski E. 2007. *Estuarine Ecohydrology*. Elsevier, 168 p.
- Wolanski E., Boorman L. A., Chícharo L., Langlois-Saliou E., Lara R., Plater A. J., Uncles R. J., Zalewski M. 2004. Ecohydrology as a new tool for sustainable management of estuaries and coastal waters. *Wetlands Ecology and Management*, **12**(4):235-276.

Xiang S. & Zhou W. 2011. Phosphorus forms and distribution in the sediments of Poyang Lake, China. *International Journal of Sediment Research*, **26**(2):230-238.

Zhang J. Z., Fischer C. J., Ortner P. B. 2004. Potential availability of sedimentary phosphorus to sediment resuspension in Florida Bay. *Global Biogeochemical Cycles*, **18**:1-14.

Zhang J. Z., Guo L., Fischer 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

ANEXO A – RESULTADOS DO TESTEMUNHO 1 (T1)

Tabela - Distribuição vertical das frações de fósforo ($\mu\text{mol g}^{-1}$), %COT e clorofila-*a* ($\mu\text{g g}^{-1}$) no Testemunho 1.

Prof. (cm)	P-Bio	P-Fe	P-CFAP	P-FAP	P-Org	P-Total	COT	Chl- <i>a</i>
0 – 2	1,5	3,5	1,7	1,7	1,6	10,1	3,7	78,0
2 - 4	1,6	3,1	2,5	2,0	1,4	10,5	3,5	49,8
4 – 6	1,3	3,9	2,2	1,7	1,4	10,6	3,5	101,5
6 – 8	1,8	3,2	2,7	2,6	2,2	12,5	3,7	104,7
8 – 10	1,0	3,4	2,7	1,2	1,1	9,5	3,4	74,4
10 – 12	1,5	2,0	6,7	3,2	0,8	14,3	3,5	76,5
12 – 14	2,3	1,0	5,0	3,4	1,2	12,9	3,5	38,7
14 – 16	0,7	1,8	5,5	5,5	0,8	14,3	2,7	4,7
16 – 18	0,8	1,2	6,0	9,0	0,7	17,7	2,7	0,0
18 – 20	1,4	0,9	2,0	8,3	0,5	13,1	2,2	8,4
20 – 22	0,8	2,3	2,2	5,5	0,5	11,3	2,2	7,6
22 – 24	0,8	2,2	2,2	4,2	0,6	9,9	2,2	11,8
24 – 26	0,9	1,0	3,2	7,7	0,5	13,3	1,7	4,7
26 – 28	0,8	2,3	2,5	4,3	0,5	10,5	1,7	5,5
28 – 30	0,9	2,2	2,5	3,5	0,5	9,6	1,7	0,0
30 – 32	0,8	2,3	2,5	4,0	0,6	10,2	1,7	56,1
32 – 34	0,8	2,5	3,0	3,7	0,5	10,6	1,7	54,1
34 – 36	0,9	2,2	2,5	4,0	0,5	10,1	1,7	54,1
36 – 38	1,0	2,3	2,7	3,6	0,5	10,1	1,7	54,1
38 – 40	0,9	2,4	2,5	4,3	0,6	10,7	2,1	54,1
40 – 42	1,0	2,5	2,7	3,6	0,6	10,5	2,1	49,5
42 – 44	1,2	2,4	2,7	3,9	0,6	10,9	1,8	49,4
44 – 46	1,1	2,3	2,5	4,0	0,5	10,4	1,8	49,4
46 – 48	1,1	2,3	2,2	3,3	0,5	9,5	2,2	49,5
48 – 50	0,9	2,2	2,2	3,4	0,5	9,3	2,3	49,5
50 – 52	0,9	2,4	1,5	2,6	0,5	7,9	1,8	62,0
52 – 54	0,8	2,8	1,0	2,6	0,4	7,6	1,8	63,7
54 – 56	0,6	3,5	1,0	3,2	0,5	8,8	1,8	63,7
56 – 58	0,6	3,4	1,5	4,2	0,5	10,1	1,8	60,3
58 - 60	0,8	3,2	3,2	5,2	0,5	13,0	1,8	60,3

ANEXO B – RESULTADOS DO TESTEMUNHO 2 (T2)

Tabela - Distribuição vertical das frações de fósforo ($\mu\text{mol g}^{-1}$), %COT e clorofila-*a* ($\mu\text{g g}^{-1}$) no Testemunho 2.

Prof. (cm)	P-Bio	P-Fe	P-CFAP	P-FAP	P-Org	P-Total	COT	Chl- <i>a</i>
0 – 2	1,3	7,8	1,7	1,3	3,6	15,8	3,7	474,6
2 - 4	1,1	5,8	1,5	1,3	4,0	13,8	3,8	194,2
4 – 6	1,1	6,8	1,5	1,2	4,1	14,7	3,9	314,5
6 – 8	0,9	8,4	1,0	2,4	2,8	15,4	3,6	135,0
8 – 10	0,9	10,2	2,5	2,4	3,3	19,3	3,8	226,9
10 – 12	1,6	1,4	4,5	2,5	4,1	14,1	3,8	221,1
12 – 14	1,4	1,8	4,2	2,6	3,8	13,8	3,8	217,7
14 – 16	1,9	2,0	3,0	1,8	3,9	12,7	3,9	243,9
16 – 18	1,5	2,1	4,2	5,8	3,8	17,5	3,9	240,5
18 – 20	1,4	2,0	5,0	7,7	3,6	19,8	3,9	237,7
20 – 22	1,4	3,0	5,7	6,7	3,7	20,4	3,9	241,4
22 – 24	1,4	3,0	6,0	6,7	3,9	21,1	3,9	241,5
24 – 26	1,7	3,8	5,5	7,5	3,8	22,3	3,9	245,3
26 – 28	1,8	3,6	5,2	7,7	3,6	22,0	3,8	239,4
28 – 30	1,6	3,8	5,7	7,4	4,0	22,6	3,8	239,4
30 – 32	1,9	4,2	2,5	5,2	3,3	17,0	3,8	92,6
32 – 34	1,8	5,0	1,5	5,2	3,5	17,0	3,8	94,3
34 – 36	1,7	5,3	1,2	5,0	3,5	16,8	3,8	92,6
36 – 38	1,6	5,9	3,2	6,2	3,4	20,4	3,9	92,6
38 – 40	1,6	5,7	2,2	3,2	3,4	16,2	3,9	89,2
40 – 42	1,6	6,6	3,5	3,2	3,0	17,9	3,9	100,0
42 – 44	1,6	6,5	3,0	2,5	3,2	16,9	3,8	96,3
44 – 46	1,7	6,8	2,5	2,5	4,2	17,7	3,8	100,2
46 – 48	1,7	6,2	1,5	2,6	3,8	15,9	3,8	100,0
48 – 50	1,6	6,8	1,0	2,7	3,6	15,7	3,8	86,3
50 – 52	1,6	6,5	0,7	2,2	2,8	13,8	3,6	93,7
52 – 54	2,0	7,5	2,0	3,3	3,1	18,0	3,7	98,2
54 – 56	2,2	7,5	2,0	3,4	3,7	18,8	3,8	97,9
56 – 58	1,9	8,0	1,5	3,2	3,3	17,9	3,8	97,2
58 - 60	1,8	5,5	1,2	2,2	3,2	13,9	3,7	93,9