



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM AMOSTRAS SUPERFICIAIS DE
SEDIMENTOS DAS REGIÕES PORTUÁRIAS DO ESTADO DE SANTA
CATARINA, BRASIL**

JOSILMA FATIMA FONTANA

FLORIANÓPOLIS - SC

2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM AMOSTRAS SUPERFICIAIS DE
SEDIMENTOS DAS REGIÕES PORTUÁRIAS DO ESTADO DE SANTA
CATARINA, BRASIL**

Trabalho Acadêmico de Conclusão de Curso de Química Bacharelado, executado durante o semestre de 2008.2. Disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

JOSILMA FATIMA FONTANA

Orientador: Professor Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Co-Orientadora: MSc. Cristiane Rossi de Oliveira

FLORIANÓPOLIS - SC

2008

Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para
a vitória é o desejo de vencer!
(Mahatma Gandhi)

*A Deus e aos meus pais,
Enio e Nelita.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, por sua presença constante em minha vida.

À minha família, agradeço por todo apoio e amor, sem vocês não teria chegado até esse momento.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira, pela orientação e por toda aprendizagem a mim destinada.

À minha co-orientadora Msc. Cristiane R. de Oliveira pelos esclarecimentos e sugestões que tanto me ajudaram.

Em especial aos colegas do laboratório 216, Anderson, Cesar, Cristiane, Evandro, Isadora, Morgana, Rafael e Silvane, com a qual passei grande parte deste meu último ano da graduação.

Às amigas Iolana, Jaqueline, Luciana e Morgana pelo apoio, carinho e amizade.

À todos os professores que participaram da minha formação acadêmica.

À Universidade Federal de Santa Catarina.

RESUMO

Neste trabalho, dezessete amostras superficiais de sedimentos foram coletadas das regiões portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil, para determinar a distribuição das diferentes frações de fósforo (P) dissolvidas em ecossistemas costeiros e sua associação com outros componentes. A biodisponibilidade foi avaliada a partir das seguintes frações: fração denominada de fósforo solúvel em água (WSP); fósforo facilmente dessorvido do sedimento (RDP) e fósforo disponível para algas (AAP). Embora seja importante um nutriente para organismos aquáticos, a liberação excessiva de fósforo do sedimento pode causar problemas de eutrofização, que influencia a qualidade das águas. As diferentes frações de fósforo foram correlacionadas com o teor de fósforo total (PT), fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e o teor de carbono orgânico total (COT) determinado nas amostras de sedimentos. Dados granulométricos sobre a composição do sedimento (teor de areia fina, silte e argila) também foram obtidos. Os conteúdos de PT, PO, PI, assim como as quantidades de fósforo extraídas em cada uma das frações variaram entre as três regiões portuárias estudadas. No entanto, em termos de eficiência de extração, observou-se a seguinte ordem em todas as regiões: AAP > WSP > RDP. Os sedimentos da Baía de Babitonga foram mais ricos em PO e PI, seguido pela região de Itajaí. A variação e a média da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de PO foram 14-57 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média 40 $\mu\text{g g}^{-1}$) para Imbituba, 4-64 $\mu\text{g g}^{-1}$ (43 $\mu\text{g g}^{-1}$) para Itajaí e 8-251 $\mu\text{g g}^{-1}$ (103 $\mu\text{g g}^{-1}$) para a Baía de Babitonga. O PI foi superior ao PO para todas as áreas e variou de 68 a 129 $\mu\text{g g}^{-1}$, de 77 a 358 $\mu\text{g g}^{-1}$, e de 138 a 250 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Imbituba, Itajaí e Baía de Babitonga, respectivamente. Comparados com valores encontrados em outras regiões costeiras, os resultados obtidos indicam que os teores PT, PO e PI são consistentes com os teores encontrados na literatura.

Palavras-chave: Regiões portuárias; Sedimento; Fósforo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Formas de fosfato: (a) ortofosfato; (b) pirofosfato ou dipolifosfato; (c) triplifosfato; (d) trimetafosfato.

Figura 02. Foto aérea do porto de Itajaí.

Figura 03. Foto aérea no Porto de São Francisco do Sul.

Figura 04. Foto aérea do Porto de Imbituba.

Figura 05. Mapa da Baía de Babitonga com os pontos de amostragem coletados (fonte: Google earth).

Figura 06. Mapa da Ponta de Imbituba com os pontos de amostragem coletados (fonte: Google earth).

Figura 07. Mapa de Itajaí com os pontos de amostragem coletados (fonte: Google earth).

Figura 08. Amostrador pontual do tipo vanVeen utilizado nas coletas de amostras de sedimentos.

Figura 09. Complexo fosfomolibdico.

Figura 10. Curva de calibração para o fósforo usando o complexo de azul de molibdênio.

Figura 11. Distribuição de espécies inorgânica (PI) e orgânica (PO) de fósforo frente à concentração de fósforo total (PT) nas amostras de sedimentos da região portuária de Itajaí.

Figura 12. Distribuição de espécies inorgânicas (PI) e orgânicas (PO) de fósforo frente à concentração de fósforo total (PT) nas amostras de sedimento da região portuária da baía de Babitonga.

Figura 13. Distribuição de espécies inorgânicas (PI) e orgânicas (PO) de fósforo frente à concentração de fósforo total (PT) nas amostras de sedimento da região portuária de Imbituba.

Figura 14. Distribuição das formas de fósforo biodisponível ($\mu\text{g g}^{-1}$) na região portuária da baía de Babitonga ($\text{H}_2\text{O-P}$ = WSP; CaCl_2 = RDP; NaOH-P = AAP).

Figura 15. Distribuição das formas de fósforo biodisponível ($\mu\text{g g}^{-1}$) na região portuária de Imbituba ($\text{H}_2\text{O-P}$ = WSP; CaCl_2 = RDP; NaOH-P = AAP).

Figura 16. Distribuição das formas de fósforo biodisponível ($\mu\text{g g}^{-1}$) na região portuária de Itajaí ($\text{H}_2\text{O-P} = \text{WSP}$; $\text{CaCl}_2 = \text{RDP}$; $\text{NaOH-P} = \text{AAP}$).

Figura 17. Porcentagem média das formas de fósforo na região portuária da baía da Babitonga ($\text{H}_2\text{O-P} = \text{WSP}$; $\text{CaCl}_2 = \text{RDP}$; $\text{NaOH-P} = \text{AAP}$).

Figura 18. Porcentagem média das formas de fósforo na região portuária de Imbituba ($\text{H}_2\text{O-P} = \text{WSP}$; $\text{CaCl}_2 = \text{RDP}$; $\text{NaOH-P} = \text{AAP}$).

Figura 19. Porcentagem média das formas de fósforo na região portuária de Itajaí ($\text{H}_2\text{O-P} = \text{WSP}$; $\text{CaCl}_2 = \text{RDP}$; $\text{NaOH-P} = \text{AAP}$).

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Principais formas de fosfatos solúveis e insolúveis.

Tabela 02. Limites de fósforo para diferentes níveis de trofia de ambientes aquáticos.

Tabela 03. Estações de amostragem e seus respectivos pontos georeferenciados.

Tabela 04. Reagentes e solventes utilizados.

Tabela 05. Parâmetros da curva de calibração para fósforo.

Tabela 06. Teores das frações de fósforo tota (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), juntamente com as razões C:N:P.

Tabela 06. Distribuição das formas biodisponíveis de fósforo ($\mu\text{g g}^{-1}$) e a porcentagem relativa nas regiões portuárias estudadas.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAP – Fósforo disponível para algas

C - carbono

CHNS – Carbono, hidrogênio, nitrogênio e Enxofre

COT – Carbono orgânico total

N - Nitrogênio

NT – Nitrogênio total

MO – Matéria orgânica

P – Fósforo

PA – Pureza analítica

PI – Fósforo inorgânico

PO – Fósforo orgânico

POT – Fósforo orgânico total

PT – Fósforo total

RDP – Fósforo facilmente dessorvido

S - Enxofre

WSP – Fósforo solúvel em água

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
2.1. Fósforo	118
2.2. Fosfatos.....	118
2.3. Ciclo do fósforo	119
2.4. Sedimento	17
2.5. Eutrofização	17
2.6. Áreas de Estudo	18
2.6.1. Foz do rio Itajaí-Açu e a região portuária de Itajaí.....	18
2.6.2. Estuário da baía da Babitonga e região portuária de São Francisco do Sul.....	18
2.6.3. Ponta de Imbituba e região portuária de Imbituba.....	19
3. OBJETIVOS	20
3.1. Objetivo Geral	20
3.2. Objetivos Específicos	20
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1. Amostragem	21
4.2. Localização dos pontos de coleta	21
4.3. Coleta das amostras	22
4.4. Equipamentos utilizados	23
4.5. Reagentes e solventes utilizados	24
4.6. Limpeza e uso dos materiais	25
4.7. Preparo das amostras para análise	25
4.8. Determinação do teor de umidade das amostras.....	25
4.9. Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) .	25
4.10. Análise de fósforo.....	26
4.10.1. Método	26
4.10.2. Preparação das soluções utilizadas na análise de fósforo.....	27
4.10.3. Determinação de fósforo total e inorgânico.....	28
4.10.4. Determinação das formas biodisponíveis de fósforo.....	28
4.10.4.1. Fósforo solúvel em água.	28
4.10.4.2. Fósforo facilmente dessorvido	29

4.10.4.3. Fósforo disponível para algas.	29
4.10.5. Determinação da concentração de ortofosfato.....	29
4.11. Curva analítica	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1. Análise de fósforo, carbono e nitrogênio.	31
5.2. Formas de fósforo biodisponível	37
5.2.1. Fósforo solúvel em água.	37
5.2.2. Fósforo facilmente dessorvido	38
5.2.3. Fósforo disponível para algas.	39
6. CONCLUSÃO.....	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A contaminação do ambiente marinho pode se originar de uma gama de fontes antrópicas. As fontes de origem terrestre contribuem com cerca de 70 a 80 % da contaminação marinha, enquanto que apenas 20 a 30 % da carga de poluentes para os oceanos são oriundas das atividades localizadas *in situ* como transporte marítimo, exploração de recursos minerais da plataforma continental e descarga direta de contaminantes por emissários submarinos (CROSSLAND et al., 2005).

Os efluentes que apresentam maior ameaça para o meio ambiente marinho são aqueles originados em esgotos sanitários, lixiviação de solos (agrícolas, pecuários e urbanos) e efluentes industriais. Dentre os principais contaminantes gerados por estas fontes encontram-se: nutrientes, compostos orgânicos sintéticos, pesticidas, resíduos sólidos e plásticos, metais, radionuclídeos e petróleo. A maior parte dessas substâncias atinge o mar através de bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica. Os poluentes não degradáveis representam problemas particulares para o meio ambiente marinho, visto que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (MARCOVECCHIO, 2000; MARINS et al. 2002).

Ambientes costeiros como baías, estuários e lagunas são importantes fontes de nutrientes para os ecossistemas costeiros, pois recebem e concentram grande parte do material originado em sua bacia de drenagem. Todo esse aporte de nutrientes (matéria prima imprescindível para a produção primária) coloca os estuários entre os sistemas mais produtivos do mundo, com altas taxas de produção primária e teores de biomassa (BRAGA et al. 2000, PEREIRA FILHO et al. 2001).

Esta entrada de nutrientes é intensificada em estuários situados em regiões de elevada concentração populacional, em função do aporte de efluentes domésticos e industriais e do escoamento urbano, além de efluentes agrícolas. Essa intensificação pode provocar a eutrofização trazendo conseqüências para o ambiente como a proliferação de algas e redução dos níveis de oxigênio (PARKER & O'REILLY 1991).

No caso particular das regiões portuárias, por serem consideradas pontos de entrada de substâncias químicas tóxicas, podem afetar os ecossistemas marinhos costeiros devido, por exemplo, às constantes dragagens que causam deslocamento de sedimentos e difusão de possíveis contaminantes para a coluna d'água.

Embora seja um importante nutriente para os organismos marinhos, muitos estudos já foram realizados sobre as formas com que o fósforo se encontra nos sedimentos. Os trabalhos enfocam principalmente a determinação do fósforo total, que não fornece indicações sobre o real nível de trofia do ambiente aquático e nem sobre o verdadeiro potencial do compartimento sedimentar em causar a eutrofização. Por isso surge o interesse em se determinar o conteúdo de fósforo presente em diferentes frações que são consideradas como “reservas” potenciais de fósforo presente nos sedimentos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fósforo

O fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida, atuando como elemento fundamental no controle de reações bioquímicas (WESTHEIMER, 1987), envolvendo material genético (DNA, RNA) e transferência de energia (ATP), e no suporte estrutural de organismos providos de membranas (fosfolipídios) e ossos (hidroxiapatita). Os organismos fotossintéticos utilizam fósforo dissolvido, carbono e outros nutrientes essenciais para formar seus tecidos usando energia solar, sendo a produtividade biológica dependente da disponibilidade de fósforo para esses organismos simples, os quais constituem a base da cadeia alimentar em sistemas terrestres e aquáticos (RUTTENBERG, 2003).

O fósforo presente em leitos rochosos (*bedrocks*), solos e sedimentos não está diretamente disponível para os organismos. A conversão de formas não-disponíveis para ortofosfato dissolvido, o qual pode ser diretamente assimilado, ocorre através de reações geoquímicas e bioquímicas em vários estágios. A produção de biomassa depende da biodisponibilidade de fósforo e resulta na deposição de matéria orgânica em solos e sedimentos, onde ela atua como uma fonte de energia e nutrientes para comunidades microbianas. A atividade microbiana em solos e sedimentos, por sua vez, influencia fortemente a concentração e forma química do fósforo incorporado no registro geológico (RUTTENBERG, 2003).

Grande parte do fosfato carregado pela água ou intemperizado dos depósitos na rocha é eventualmente levado pelos efluentes, sendo que, o homem e suas atividades antrópicas e distributivas aceleram esse processo (STUMM & MORGAN, 1981).

O fósforo é considerado o principal parâmetro responsável pela eutrofização em ecossistemas aquáticos (SILVEIRA & PATCHINEELAM, 1993). A produtividade total de algumas comunidades biológicas aquáticas é diretamente controlada pela concentração de fósforo disponível. Vários processos geoquímicos estão envolvidos na regulação de disponibilidade de fósforo no ciclo de nutrientes. Um desses ciclos importantes no ambiente aquático é a incorporação de fosfato na fase sedimentar, ou por mecanismo de sorção ou pela formação de minerais de fosfato inorgânico insolúvel (STROM & BIGGS, 1982).

O modelo mais simples capaz de explicar a ampla variedade e complexidade de comportamento observado nas reações fosfato-partícula, envolve a retirada e liberação de fósforo dissolvido via duas etapas: adsorção/dessorção superficial rápida de fosfato sobre superfícies reativas e penetração lenta por difusão de estado sólido deste fosfato superficial nos horizontes sub-superficiais dentro de partículas (FROELICH, 1988). Para entender a acumulação e a diagênese do fósforo em sedimentos marinhos é necessário identificar, separar e quantificar os vários reservatórios de fósforo sedimentar (RUTTENBERG, 1992).

A perda de fósforo por sedimentação é o mecanismo fundamental de remoção do fósforo da fase dissolvida e um fator chave que controla o estoque de fósforo no sistema aquático, principalmente por períodos de tempo geologicamente significantes (BERNER, 1993; RUTTENBERG, 1992). Daí a sua influência na quantidade de produção biológica que pode ser sustentada pelos meios aquáticos.

2.2. Fosfatos

O fosfato presente em ecossistemas aquáticos continentais tem origem de fontes naturais e artificiais. Dentre as fontes naturais, as rochas da bacia de drenagem constituem a fonte básica de fosfato para os ecossistemas aquáticos. Isso significa dizer que a quantidade de fosfato de fontes naturais no sistema aquático depende diretamente do conteúdo de fosfato presente nos minerais primários das rochas da bacia. Dentre as rochas, a mais importante é a apatita (ESTEVES, 1998).

As fontes artificiais de fosfato mais importantes são: esgotos domésticos e industriais, provenientes principalmente de detergentes e material particulado de origem industrial contida na atmosfera. Apesar de ser considerado um nutriente limitante da produção primária, o fósforo em grande quantidade pode tornar-se um fator perigoso, provocando o crescimento de algas gerando um desequilíbrio de oxigênio dissolvido no meio ambiente.

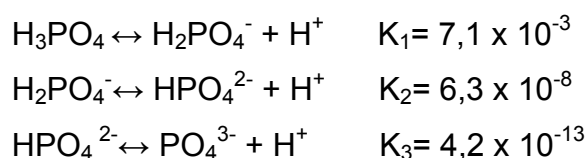
Stumm & Morgan (1981) propuseram a classificação das diferentes formas de fosfato presentes em águas continentais conforme a Tabela 01.

Tabela 01. Principais formas de fosfatos solúveis e insolúveis

Fosfato	Formas Solúveis	Formas Insolúveis
Inorgânico	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} (ortofosfato)	Complexos fosfato- argilas
	FeHPO_4^+ (monohidrogeno fosfato de ferro)	Complexos metal-hidróxidos
	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ (dihidrogeno fosfato de cálcio)	Minerais, e.g. apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$)
Orgânico	Compostos orgânicos dissolvidos: fosfatases, fosfolipídeos, inositol, fosfoproteínas, etc.	Fósforos complexados à matéria orgânica

Fonte: Esteves, 1998.

O fosfato inorgânico dissolvido nas águas é geralmente mencionado sob a forma de PO_4^{3-} . De fato, PO_4^{3-} coexiste em solução com HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 e sua distribuição é função direta do pH. Para ambientes costeiros os valores de pH comumente encontrada são entre 6,5 - 8,5 predominando as espécies HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- . As quatro formas de ortofosfato são relacionadas entre si pelos seguintes equilíbrios iônicos definidos por constantes de equilíbrio K_1 , K_2 e K_3 , respectivamente:



A concentração de ortofosfato na água pode variar de alguns décimos de $\mu\text{mol L}^{-1}$, no meio marinho, até centenas de $\mu\text{mol L}^{-1}$ em águas intersticiais e dejetos orgânicos (CARMOUZE, 1994). O estabelecimento de limites para a concentração de fósforo na forma de fosfato em sistemas aquáticos tem sido uma preocupação constante na preservação destes ambientes.

O fósforo total presente na água não deve exceder a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para evitar problemas associados ao crescimento de algas e outras plantas aquáticas. Sabe-se que quantidades de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo total, provavelmente restringe o crescimento de plantas aquáticas nocivas, tanto em água corrente como água parada (DELLAGIUSTINA, 2000). A resolução do CONAMA n°357/05, estabelece como padrão de qualidade para a água salina o limite de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ de P-PO_4^{3-} total.

2.3. Ciclo do Fósforo

O fósforo na forma de fosfato (PO_4^{3-}) é absorvido pelos vegetais que sintetizam compostos orgânicos elaborados (por exemplo: aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos) e repassado a todos os demais componentes bióticos através do fluxo de matéria e energia. Os fosfatos são variados, tendo como contra-íons vários metais. Exemplos de fosfatos são mostrados abaixo na Figura 01:

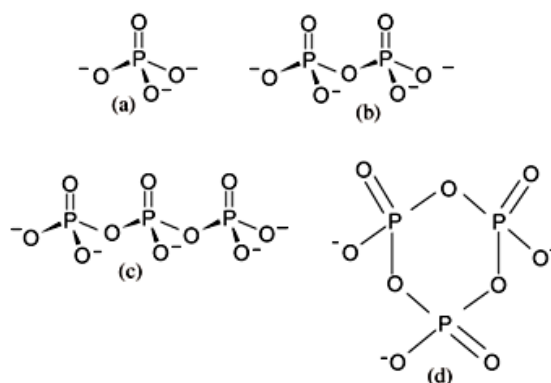


Figura 01. Formas de fosfato: (a) ortofosfato; (b) pirofosfato ou dipolifosfato; (c) triplifosfato; (d) trimetafosfato.

O ciclo do fósforo é composto pela ação dos agentes decompositores sob a matéria morta (animal e vegetal) ou por meio da excreção dos organismos vivos no solo. Este também pode ser drenado gradativamente para o mar passando por processos de sedimentação e incorporado às rochas ou retornar ao ecossistema terrestre por meio dos processos geológicos, como a elevação do leito no mar ou o rebaixamento do nível das águas.

2.4. Sedimento

O sedimento constitui um compartimento de suma importância na avaliação da intensidade e formas de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos, pois realizam constantes trocas de nutrientes e outras substâncias poluentes ou não com a coluna de água (PROTAZIO, 2004). A importância do sedimento como fonte ou depósito de fósforo está relacionado à qualidade e a quantidade deste nutriente no sedimento e aos processos que afetam o seu equilíbrio na interface água/sedimento. Portanto, é importante a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado, para avaliar o potencial deste compartimento em liberar fósforo para a fase aquosa.

2.5. Eutrofização

Segundo Esteves (1998), eutrofização é o aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo nos ecossistemas aquáticos, que tem como consequência o aumento da produtividade. Como resultado desse processo o ambiente aquático passa da condição de oligotrófico e mesotrófico para eutrófico ou mesmo hipereutrófico, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 02. Limites de fósforo para diferentes níveis de trofia de ambientes aquáticos.

Estado trófico	Fósforo total (mg/m ³)
Ultraoligotrófico	< 5
Oligotrófico	< 10 – 20
Mesotrófico	10 – 50
Eutrófico	25 – 100
Hipereutrófico	> 100

Fonte: VOLLENWEIDER, 1968.

A eutrofização pode ser natural ou artificial. Quando natural, é um processo lento e contínuo que resulta do aporte de nutrientes trazidos pelas chuvas e pelas águas superficiais que erodem e lavam a superfície terrestre. Quando ocorre artificialmente, ou seja, quando é desencadeada pela ação do homem, a

eutrofização é denominada artificial, cultural ou antrópica. A eutrofização artificial das águas leva a uma progressiva degradação de sua qualidade, devido ao crescimento maciço de plantas aquáticas, o que repercute sobre todo o metabolismo do corpo d'água afetado (VOLLENWEIDER, 1968).

2.6. Áreas de Estudo

2.6.1. Foz do rio Itajaí-Açu e a região portuária de Itajaí

O Porto de Itajaí (Figura 02) está localizado na cidade de Itajaí, no litoral central do estado de Santa Catarina à direita da foz do Rio Itajaí-Açu, a 3,2 km da barra ($26^{\circ}54'2''S$ e $48^{\circ}39'4''WO$). É o principal porto de Santa Catarina, sendo o terceiro maior do Brasil em movimentação de contêineres e o primeiro do país em carga refrigerada em contêineres.



Figura 02. Foto aérea do porto de Itajaí.

2.6.2. Estuário da baía da Babitonga e região portuária de São Francisco do Sul

O Porto de São Francisco do Sul (Figura 03) está situado na região leste da Baía da Babitonga, costa nordeste do Estado de Santa Catarina, sendo um dos principais pontos de entrada e saída de mercadorias do sul do Brasil e MERCOSUL. O porto está localizado na Ilha de São Francisco do Sul.



Figura 03. Foto aérea no Porto de São Francisco do Sul.

2.7.3. Ponta de Imbituba e região portuária de Imbituba

O Porto de Imbituba (Figura 04) está localizado no litoral sul Catarinense numa enseada aberta, junto à ponta de Imbituba, no município homônimo. O porto, localizado em uma enseada aberta ao mar, não possui barra de entrada nem canal de acesso.



Figura 04. Foto aérea do Porto de Imbituba.

3.OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Determinar o teor de fósforo presente em diferentes formas nas amostras de sedimentos superficiais provenientes de zonas portuárias de Santa Catarina, Correlacionando o conteúdo de fósforo em cada fração analisada com o fósforo total, inorgânico e orgânico.

3.2. Objetivos Específicos

Aperfeiçoar as diferentes formas de extrair o fósforo do sedimento a partir de metodologias encontradas na literatura:

- Fósforo total (PT);
- Fósforo inorgânico (PI);
- Fósforo orgânico (PO);
- Fósforo solúvel em água (WSP);
- Fósforo facilmente dessorvido (RDP);
- Fósforo disponível para algas (AAP).

Com base nas correlações entre as diferentes formas de fósforo e carbono orgânico, verificar se os níveis de fósforo nessas regiões estão acima dos considerados normais para ambientes não contaminados.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Amostragem

Para as campanhas propostas nesse projeto, foram estudadas amostras de sedimentos superficiais coletadas nas proximidades dos seguintes portos:

- (a) Campanha 1 (outubro de 2007) – Estuário da Baía da Babitonga e a região portuária de São Francisco do Sul;
- (b) Campanha 2 (abril de 2008) – Ponta de Imbituba e região portuária de Imbituba;
- (c) Campanha 3 (julho de 2008) – Foz do rio Itajaí-Açu e a região portuária de Itajaí.

4.2. Localização dos Pontos de Coleta

Os pontos de coleta das diferentes campanhas realizadas podem ser observados nas figuras abaixo:



Figura 05. Mapa da Baía de Babitonga com os pontos de amostragem coletados (fonte: Google earth).



Figura 06. Mapa da Ponta de Imbituba com os pontos de amostragem coletados (fonte: Google earth).



Figura 07. Mapa de Itajaí com os pontos de amostragem coletados (fonte: Google earth).

4.3. Coleta das Amostras

Os pontos de amostragem foram georeferenciados através de um sistema de posicionamento global, o GPS (Global Positioning System). A Tabela 03 mostra a descrição e localização das estações. Foram totalizadas 17 amostras de sedimentos superficiais coletadas nas regiões dos três portos estudados. As amostras de sedimento coletadas foram recolhidas com um amostrador superficial pontual do tipo vanVeen (Figura 08) com o intuito de analisar os primeiros 10 cm superficiais de sedimento (FIGUEIREDO & BREHME, 2000), entre uma profundidade de coluna de água de 2 a 15 m. Em seguida, foram transferidas para frascos de vidro previamente calcinados e rotulados com a precaução de envolver as mãos com luvas de polietileno. Finalmente foram acondicionadas em caixa de isopor coberta por gelo (aprox. 4°C), sendo transportadas ao laboratório e estocadas em freezer para posteriores determinações de diferentes formas de fósforo e demais parâmetros.



Figura 08. Amostrador pontual do tipo van Veen utilizado nas coletas de amostras de sedimentos.

Tabela 03. Estações de amostragem e seus respectivos pontos georeferenciados.

Amostra	Descrição	Latitude	Longitude	Prof. (m)
Bab1	Cais do Porto	48°38.127'WO	26°14.247'S	10,0
Bab2	Entrada do Porto	48°38.317'WO	26°14.101'S	14,0
Bab3	MariculturaPaulas	48°37.322'WO	26°13.565'S	2,0
Bab4	Resíduo de dragagem	48°39.803'WO	26°13.287'S	3,0
Bab5	Margem oposta	48°39.948'WO	26°13.355'S	3,0
Imb1	Entrada do molhe	48°39.376'WO	28°13.454'S	9,0
Imb2	Cais do porto	48°39.121'WO	28°13.639'S	13,0
Imb3	Cais próximo a dragagem	48°39.106'WO	28°13.847'S	12,0
Imb4	Praia do porto	48°39.365'WO	28°13.654'S	10,0
Ita1	Alto mar	48°37'880''WO	26°54'896''S	9,0
Ita2	Ferryboat	48°39'263''WO	26°54'119''S	5,0
Ita3	Porto de Navegantes	48°39'640''WO	26°53'893''S	11,0
Ita4	Porto de Itajaí	48°40'153''WO	26°53'884''S	10,0
Ita5	Estaleiro	48°40'229''WO	26°53'516''S	4,0
Ita6	Curva do Estaleiro	48°39'960''WO	26°53'043''S	5,0
Ita7	Foz Itajaí-Mirim	48°40'950''WO	26°53'270''S	5,0
Ita8	Estaleiro Nave Ship	48°41'532''WO	26°52'777''S	5,0

*Bab: Baía da Babitonga; Imb: Imbituba; Ita: Itajaí.

4.4. Equipamentos Utilizados

Todos os equipamentos utilizados nas análises estão abaixo relacionados:

- A localização dos pontos de amostragem foram feitas utilizando um GPS ETREX LEGEND-GARMIN;
- Para determinar a temperatura e a concentração de oxigênio dissolvido da água foi utilizado o oxímetro portátil da SCHOTT, modelo Handylab OX1 e a para medir a salinidade foi utilizado um refratômetro portátil.
- Para as medições de massa foi utilizada a balança analítica BEL Engineering MARK – 210A (precisão $\pm 0,0005$).

- A calcinação das amostras e da vidraria foi realizada na mufla QUIMIS – MOD. Q.318.24. Duas estufas foram usadas: FANEM - MOD. 315SE e QUIMIS – MOD. Q-317B242.
- equipamentos utilizados para extrações foram: agitador de tubos tipo vortex PHOENIX - AP56, centrífuga FANEN – EXCELSA BABY II - 206R.
- Shaker de bancada NOVATECNICA – NT 712
- A determinação espectrofotométrica de fósforo foi realizada em um espectrofotômetro da BIOSPECTRO - Spectrumlab 22.
- Para a análise de carbono orgânico total, enxofre e nitrogênio foi utilizado um Analisador Elementar CHNS da CARLO ERBA - EA1110.

4.5. Reagentes e Solventes Utilizados

Na tabela a seguir estão listados todos os reagentes e solventes que foram utilizados estão listados para consolidação do presente trabalho.

Tabela 04. Reagentes e solventes utilizados.

Solventes e reagentes	Fabricante	Pureza
Ácido Ascórbico	Nuclear	P.A.
Ácido Clorídrico	Nuclear	P.A.
Ácido Nítrico	Nuclear	P.A.
Ácido Sulfúrico	Nuclear	P.A.
Cloreto de Cálcio	Nuclear	P.A.
Fosfato de Sódio Monobásico	Nuclear	P.A.
Hidróxido de Sódio	Vetec	P.A.
Molibdato de amônia	Nuclear	P.A.
Persulfato de Potássio	Synth	P.A.
Tartarato de Antimônio e Potássio	Vetec	P.A.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água desionizada.

4.6. Limpeza e Uso dos Materiais

A vidraria utilizada, foi lavada com detergente, enxaguada com água corrente em abundância e água desionizada. Os seguintes procedimentos particulares foram realizados dependendo do tipo de análise.

Para a análise de fósforo a vidraria foi submersa em solução de ácido nítrico (HNO_3) 20% (v/v), para assegurar descontaminação, e mantida por no mínimo 24 horas nessas condições. Em seguida, o material foi enxaguado com água desionizada.

Para a análise granulométrica a vidraria foi lavada com água desionizada e seca a temperatura ambiente.

As soluções e os reagentes foram armazenados em frascos de vidro âmbar e frascos de polietileno conforme cada tipo de solução.

4.7. Preparo das amostras para análise

Para as análises de fósforo total e inorgânico as amostras de sedimento foram secas em estufa a 45 °C. Em seguida foram maceradas, peneiradas (fração < 0,125 mm) e acondicionadas em freezer em recipientes de alumínio previamente calcinados.

Para a análise das formas biodisponíveis de fósforo nenhum tratamento prévio foi necessário para as amostras.

4.8. Determinação do Teor de Umidade

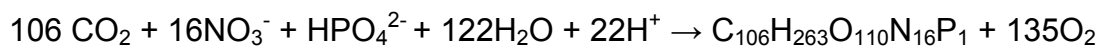
Para determinação do teor de umidade da amostra, 1 g de sedimento foi seco em estufa a 105 °C durante 4 h (CARDELLICCHIO *et al.*, 2001).

4.9. Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (CHNS)

Para análise elementar pesou-se aproximadamente 0,5 g de cada amostra que foi inserida em pequenos frascos de vidro. Em seguida adicionou-se cerca de 0,5 mL de ácido clorídrico a 0,1 mol L⁻¹ para descarbonatação, seguida de lavagem com água desionizada e posterior secagem em estufa a 60 °C. As amostras foram

então encaminhadas à Central de Análises, no Departamento de Química da UFSC, para determinação das porcentagens de carbono orgânico, nitrogênio e hidrogênio.

Para se determinar os valores de carbono, nitrogênio e enxofre, segue a razão proposta por Redifield (1963):

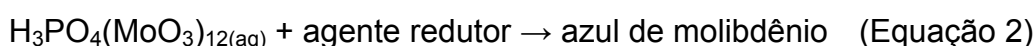
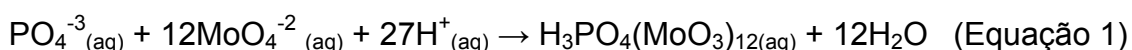


4.10. Análise de Fósforo

4.10.1. Método

As determinações de fósforo foram efetuadas conforme a metodologia apresentada por Murphy & Riley (1962) que se baseia no método espectrofotométrico. Este método é indicado para concentrações baixas de fosfato, sendo também um dos mais utilizados.

O método proposto consiste na formação do ácido molibdofosfórico e sua subsequente redução com ácido ascórbico, resultando no complexo de fosfomolibdênio de cor azul (eq. 1). Primeiro é formado o complexo ácido de cor amarela. Com a adição do ácido ascórbico, ocorre a redução (eq.2). Normalmente esta redução é lenta, porém a adição de um catalisador, o antimonil tartarato de potássio, faz com que esta reação ocorra rapidamente, formando o complexo fosfomolibdídico (Figura 09). A intensidade da cor é proporcional à quantidade de fosfato inicialmente incorporada ao heteropoliácido (PARRY & McCLELLAND, 1955), de absorvância máxima 884 nm. O fósforo presente pode ser quantificado por espectrofotometria que relaciona a concentração com absorvância através da Lei de Lambert-Beer.



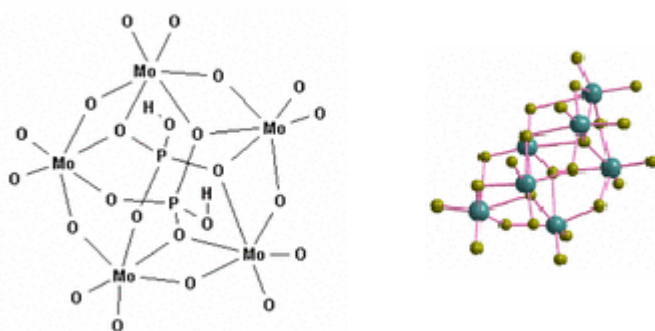


Figura 09. Complexo fosfomolibdico.

4.10.2. Preparo das Soluções Utilizadas na Análise de Fósforo

Solução de ácido ascórbico: 2,0 g de ácido ascórbico, dissolvidos em água desionizada com volume final de 10,0 mL.

Solução de mix (molibdato de amônio e tartarato de potássio): Solução 1) 5,0 g de molibdato de amônio dissolvido em 50 mL de água desionizada. Adição de 14,0 mL da solução de ácido sulfúrico e homogeneização. Solução 2) 0,25 g de tartarato de antimônio e potássio e dissolvido em 10 mL de água desionizada. Mistura da solução 2 à solução 1.

Solução estoque de fosfato ($P-PO_4^{3-} \sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$): aproximadamente 0,1350 g de fosfato de potássio monobásico (seco em estufa a 120°C por 2 horas), dissolvido em água desionizada contendo 0,2 mL de solução de ácido sulfúrico obtendo um volume final de 100 mL completado com água desionizada.

Solução padrão de fosfato: pipetou-se 1 mL da solução estoque de fosfato e diluiu-se em 100 mL com água desionizada. A partir dessa solução foram feitas as diluições para preparar soluções com concentrações de fósforo variando entre $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Solução oxidante de persulfato de potássio: foi adicionado 1,25 mL de ácido sulfúrico a 1,25 g de persulfato de potássio e posteriormente diluído para 25 mL de água desionizada.

Solução de cloreto de cálcio $0,001 \text{ mol L}^{-1}$: aproximadamente 1,109 g de cloreto de cálcio diluído para 1 L com água desionizada.

Solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: 4,0 g de hidróxido de sódio diluído para 1 L com água desionizada.

4.10.3. Determinação de Fósforo Total e Inorgânico

Para a determinação do PT, 0,2 g de cada amostra de sedimento foram calcinada a 500°C por 1 hora. Em seguida, a amostra foi transferida para um tubo de centrifuga ao qual foi adicionado 10 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹. A agitação foi realizada com o auxílio de um agitador de tubos do tipo vortex, em velocidade alta, por 6 vezes de 15 s com intervalos de 15 s entre cada agitação, e, em seguida, o sobrenadante foi separado por centrifugação (10 min, 5000 rpm) e o processo de extração foi repetido novamente. A combinação dos sobrenadantes resultantes das duas extrações foi transferida para digestores de teflon.

Realizada a extração, as amostras foram digeridas durante 4 horas em sistema fechado a uma temperatura de 80°C com adição de 1,6 mL da solução de persulfato de potássio para a liberação do fósforo na forma de ortofosfato. Em seguida, o volume final das amostras foi completado para 50 mL com água desionizada em um balão volumétrico. Fez-se também o acompanhamento com o branco. Para determinar o PI a amostra recebe o mesmo tratamento, exceto a etapa de calcinação (RUTTENBERG, 1992).

4.10.4. Determinação das Formas Biodisponíveis de Fósforo

Segundo Zhou *et al.* (2001) o fósforo quimicamente extraível está estreitamente relacionado à biodisponibilidade de fósforo no sedimento. Isto inclui o fósforo solúvel em água (WSP), fósforo facilmente dessorvido (RDP) e fósforo disponível para algas (AAP).

4.10.4.1. Fósforo Solúvel em Água (WSP)

Pesou-se 1,0 g de sedimento úmido ao qual foi adicionado 100 mL de água desionizada e colocado sob agitação por 2,0 horas, em um agitador magnético a 150 ver min⁻¹ e 25°C. A suspensão foi filtrada em membrana de vidro com poros de 0,45 µm. O filtrado foi analisado pelo método azul de molibdênio proposto por Murphy & Riley (1962).

4.10.4.2. Fósforo Facilmente Dessorvido (RDP)

Foi adicionado 50 mL de uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a 2,0 g de sedimento úmido. As amostras foram agitadas por 1,0 hora e depois filtradas em membrana de vidro com poros de $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas pelo método azul de molibdênio.

4.10.4.3. Fósforo Disponível para Algas (AAP)

Agitou-se por 4,0 horas 200 mL da solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ adicionada à 0,80 g de sedimento úmido. Após este procedimento, as amostras foram filtradas em membrana de vidro com poros de $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas pelo método azul de molibdênio. Os resultados analíticos foram normalizados para o peso seco.

4.10.5. Determinação da Concentração de Ortofosfato

Realizada a extração, transferiu-se uma alíquota de 10 mL da solução para tubos de ensaio. A cada tubo, adicionou-se 0,4 mL da solução de ácido ascórbico e 0,4 mL da solução mix de molibdato e tartarato. Após a homogeneização e repouso por 30 minutos, foi feita a medida de absorvância no comprimento de onda de 884 nm, utilizando uma cubeta de 1 cm de caminho ótico. As análises foram feitas em triplicata e fez-se também o acompanhamento com o branco.

4.11. Curva Analítica

A curva analítica foi construída com 7 pontos a partir da solução estoque de fosfato em concentrações de 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e 50,0 mmol L^{-1} de P-PO_4^{3-} (Figura 10). Alíquotas de 10 mL foram transferidas para tubos de ensaio e, em seguida, adicionou-se 0,4 mL de ácido ascórbico e 0,4 mL da solução mix. As soluções foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 30 min. O mesmo procedimento foi utilizado para preparar o branco, apenas substituindo a solução estoque de fósforo por água desionizada. Para cada ponto foram feitas três medidas no comprimento de onda 884 nm. A partir da construção da curva analítica foi possível calcular as concentrações de fósforo para cada amostra. As diferenças

entre os valores da concentração para PT e PI fornecem os valores de PO (MATTER, 2001 e referências citadas).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de Fósforo, Carbono e Nitrogênio

Para os sedimentos superficiais coletados nas regiões portuárias estudadas, os valores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), fósforo total (PT), fósforo orgânico total (POT), fósforo inorgânico total (PIT) e as razões molares entre nitrogênio total e carbono orgânico total (COT/NT), carbono orgânico total e fósforo total (COT/PT) e nitrogênio total e fósforo total (NT/PT) são apresentados na Tabela 6.

O fósforo em ambientes aquáticos tem sido intensamente estudado devido aos problemas de cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais produzidos nos grandes centros urbanos, que atingem diretamente lagos e reservatórios, causando a aceleração do processo de eutrofização (SILVA & TOLEDO, 1997).

Para as análises de fósforo foi realizada uma curva de calibração em triplicata na faixa de concentração entre 1 e 50 mmol L^{-1} de P-PO_4^{3-} , conforme ilustrado na figura 10. Os parâmetros da curva de calibração se encontram na tabela 05. O desvio padrão relativo obtido foi menor que 10%.

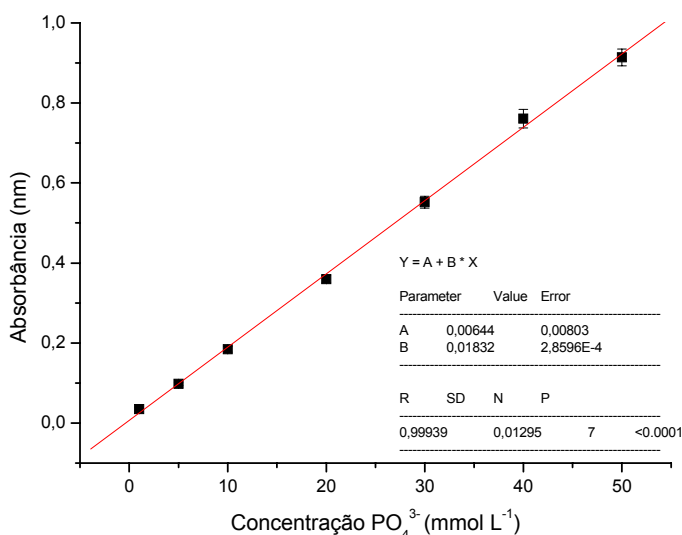


Figura 10. Curva de calibração para o fósforo usando o complexo de azul de molibdênio.

Tabela 05. Parâmetros da curva de calibração para fósforo.

R (Coeficiente de correlação)	A (Parâmetro linear)	B (Parâmetro angular)
0,99939	0,00644	0,01832

A validação dos resultados obtidos para o PT nos sedimentos, sob a forma de ortofosfato, foi feita pela determinação do teor de PT em material de referência certificado (CRM) de uma amostra de sedimento marinho, PACS-2, e fluvial, RS-3. As porcentagens, em termos de concordância com os valores certificados, foram de $99,9 \pm 0,2\%$ para CRM PACS-2 e $93,4 \pm 5,7\%$, para CRM RS-3.

Nos sedimentos superficiais coletados na região de Itajaí, as quantidades de PT variaram entre 127,1 e 412,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Ita3 e it8, respectivamente). O mesmo tipo de variação foi observado para as frações de PI e PO (Tabela 6). A fração de PI na amostra Ita2 corresponde a aproximadamente 98% do PT, enquanto que para as demais amostras esse valor diminuiu, variando de 65 a 87% do PT (Figura 11). Conforme reportado na literatura, o PI representa a principal fração de PT em todos os locais analisados. Sabendo-se que o teor de PI está relacionado a processos de fertilização de águas, poderia se imaginar que apenas esta medida seria suficiente para estimar a eutrofização. Porém, a avaliação do potencial dos sedimentos em liberar quantidades significativas de fósforo para a fase aquosa só é possível a partir da determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado, sendo necessário avaliar a quantidade de fósforo biodisponível, ou seja, a especiação das formas inorgânicas de fósforo, ligadas basicamente ao ferro, alumínio e cálcio. Esta fração é chamada de fracamente ligada ao sedimento (ZWIRTES, 2003).

Os valores encontrados de PT para a região da baía da Babitonga variaram de 228,8 (Bab3) a 464,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Bab5; Tabela 6). Analisando as quantidades PO e PI observa-se que a fração orgânica sempre apresentou resultados inferiores às de PI (Figura 12), exceto no local Bab5. Este ponto está situado no local onde deságua um outro rio. O aumento no fluxo de água pode ter reduzido a quantidade de PI nesse local. O maior teor de PI encontrado foi no ponto Bab1 (97% do fósforo total).

Este ponto situa-se dentro do cais do Porto de São Francisco do Sul onde o fluxo de águas é mínimo e os navios ficam atracados para carga/descarga e limpeza.

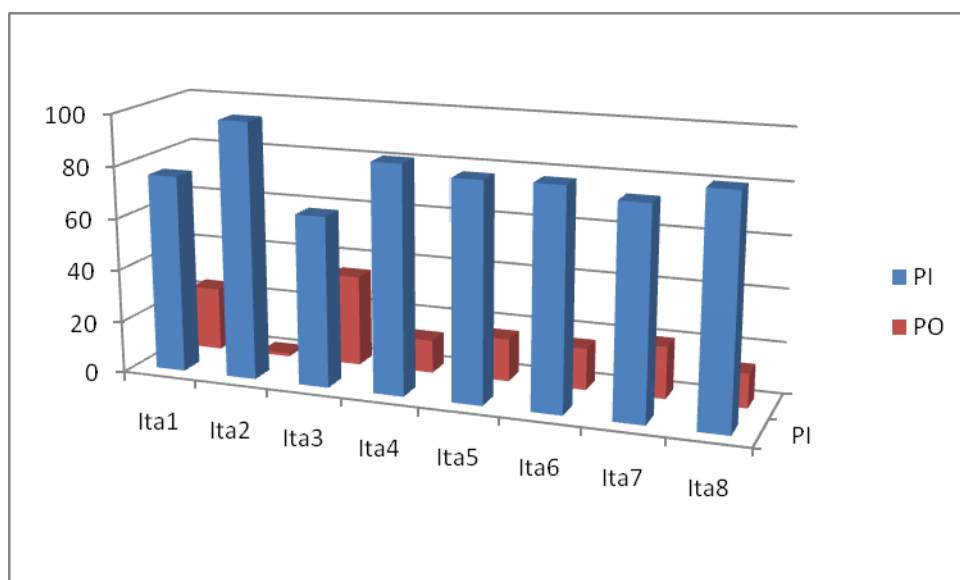


Figura 11. Distribuição de espécies inorgânica (PI) e orgânica (PO) de fósforo frente à concentração de fósforo total (PT) nas amostras de sedimentos da região portuária de Itajaí.

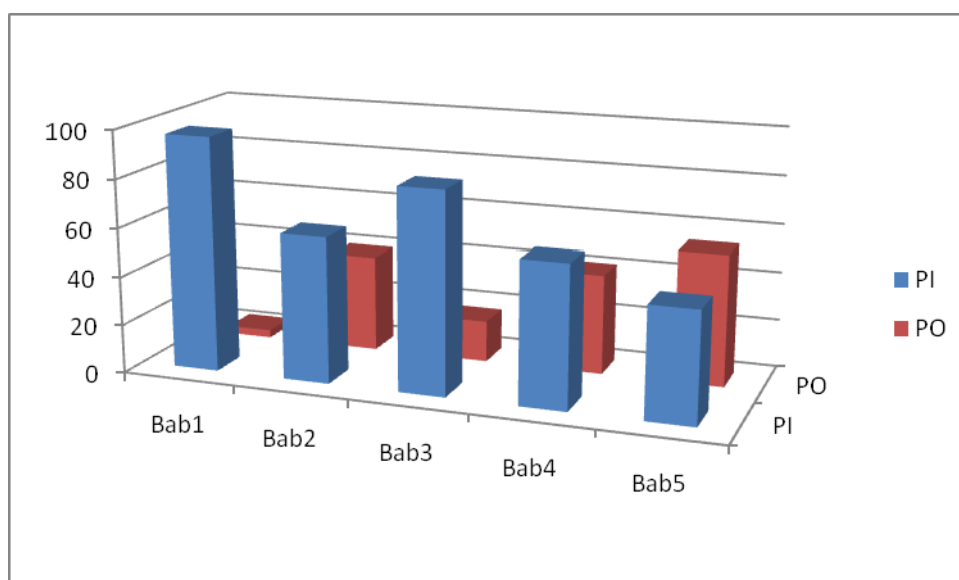


Figura 12. Distribuição de espécies inorgânicas (PI) e orgânicas (PO) de fósforo frente à concentração de fósforo total (PT) nas amostras de sedimento da região portuária da baía de Babitonga.

Na região portuária de Imbituba os valores de PT encontrados variaram de 82,36 a 185,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabela 6). Os valores de PI encontrados foram superiores aos valores de PO, variando de 67 a 83 % do PT, nas amostras Imb3 e Imb1, respectivamente (Figura 13). O PI está essencialmente relacionado às fontes antrópicas devido ao uso do dihidrogenofosfato de cálcio em fertilizantes e polifosfatos em produtos de limpeza, sendo encontrados em esgotos não tratados (OSÓRIO & OLIVEIRA, 2001).

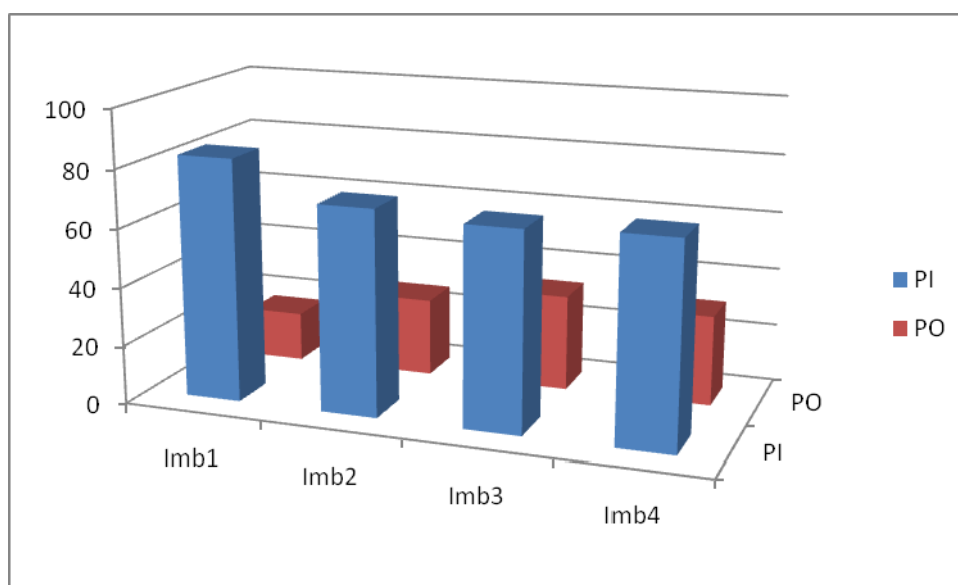


Figura 13. Distribuição de espécies inorgânicas (PI) e orgânicas (PO) de fósforo frente à concentração de fósforo total (PT) nas amostras de sedimento da região portuária de Imbituba.

Entende-se por COT o somatório do carbono orgânico dissolvido, carbono orgânico particulado detrital e carbono orgânico particulado da biota que são encontrados no sedimento. As quantidades de COT variaram de 1,06 mmol g^{-1} no ponto Bab5 a 2,64 mmol g^{-1} no ponto Bab2 e para NT os valores encontrados variaram de 0,16 a 0,24 mmol g^{-1} . Para a região portuária de Imbituba os valores encontrados de COT variaram de 0,43 a 2,98 mmol g^{-1} e os valores de NT variaram de 0 a 0,21 mmol g^{-1} . Já na região portuária de Itajaí, o COT variou de 0,89 a 1,79 mmol g^{-1} e NT teve uma variação de 0,11 a 0,22 mmol g^{-1} . Observa-se que há uma relação entre os dois parâmetros investigados, isto é, quando diminui o valor de COT há uma redução nos valores de NT. Estes resultados sugerem uma alta

Tabela 05. Teores das frações de fósforo tota (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), juntamente com as razões C:N:P.

Amostras	COT ^a	NT ^a	PT ^b	PI ^b	PO ^b	COT/NT ^c	COT/PT ^c	NT/PT ^c	COT/S ^c
Bab1	1,74	0,20	258,5	250,3	8,200	8,70	209,3	21,1	2,5
Bab2	2,64	0,24	302,2	181,5	120,7	11,0	272,2	24,7	3,1
Bab3	1,14	0,16	228,8	189,7	39,10	7,10	156,2	21,9	2,4
Bab4	2,04	0,22	235,1	138,1	97,00	9,30	268,4	28,9	2,7
Bab5	1,06	0,18	464,3	212,7	251,6	5,90	70,70	12,0	1,6
lmb1	0,430	-	82,36	68,47	13,89	0,400	161,7	-	-
lmb2	1,05	0,18	133,6	93,96	39,64	5,80	243,2	41,7	-
lmb3	2,98	0,21	150,8	102,3	48,50	14,5	612,1	43,1	-
lmb4	1,41	0,20	185,9	128,7	57,20	7,10	234,9	33,3	3,9
lta1	0,891	0,11	148,5	112,7	35,80	8,10	185,8	22,9	1,0
lta2	1,06	0,15	301,2	297,5	3,700	7,07	109,0	15,4	2,5
lta3	1,45	0,19	127,1	76,97	44,13	7,63	353,4	46,3	3,0
lta4	1,46	0,19	219,3	191,2	28,10	7,68	206,2	26,8	3,7
lta5	1,51	0,20	331,7	277,1	54,60	7,55	140,9	18,7	3,4
lta6	1,58	0,20	339,4	284,6	54,80	7,90	144,2	18,2	3,2
lta7	1,79	0,19	322,5	257,8	64,70	9,42	171,9	18,3	4,1
lta8	1,56	0,22	412,6	357,6	55,00	7,09	117,1	16,5	2,4

^a mmol gr⁻¹; ^b µg gr⁻¹; ^c molar; * análises realizadas em triplicata.

produtividade primária na área de estudo ou ainda grande acúmulo de material terrestre nos sedimentos (ESTEVES, 1998).

As duas principais fontes de matéria orgânica (MO) para o sedimento marinho são plantas terrestres e aquáticas, possuindo cada uma a sua respectiva razão C: N: P. Fitoplâncton marinho geralmente apresenta razão molar COT/PT de 106:1, e razão COT/NT de 6,6:1 (REDFIELD *et al.*, 1963). Razões COT/NT entre 6 e 10 são características de sedimentos marinhos que contêm restos de plantas aquáticas; enquanto razões acima de 20 são indicam MO enriquecida de vegetação terrestre (ALEXANDRE, 2006). Os valores intermediários (8 a 20) representam mistura de fontes de MO marinha e terrestre. As razões encontradas para os pontos amostrados na região portuária de Itajaí estão de acordo com a previsão de Redfield. Os valores encontrados variaram de 7,1 (Ita2) a 9,4 (Ita7). Analisando os valores pode-se perceber que a MO dos sedimentos possui influência das duas fontes. Para a Baía da Babitonga foram encontrados valores que variaram de 5,9 (Bab5) a 11,0 (Bab2), também sugestivo de duas fontes. A mesma extensão de valores foi encontrado para a região de Imbituba 4,0 (Imb1) a 14,5 (Imb3).

Os valores de COT/PT encontrados para todos os pontos de Itajaí e Imbituba encontram-se acima da razão de Redfield, variando entre 109,0 a 353,4 para os pontos Ita2 e Ita3, e 161,7 a 612,1 para os pontos Imb1 e Imb3, respectivamente. De acordo com Ruttenberg & Goñi (1996) razões de COT/PT acima de 106 indicam sedimentos enriquecidos de MO de origem terrestre, caracterizando assim, os pontos de amostragem Ita1 a Ita8. Na região da baía da Babitonga os valores também encontram-se acima da razão de Redfield, variando entre 156,2 a 272,2 para os pontos Bab3 e Bab2, respectivamente, exceto pelo ponto Bab5 que apresentou valor de razão abaixo da razão de Redfield, 70,7; caracterizando um sedimento com possível aporte antropogênico e entrada de fosfato. Os pontos Bab1 a Bab4 caracterizam-se como sedimentos com predomínio de matéria orgânica de origem terrestre.

As razões encontradas para NT/PT em Itajaí variaram de 15,4 (Ita2) a 46,3 (Ita3), que são valores diferentes dos propostos por Redfield. A amostra Ita2 apresentou valor inferior à razão de Redfield, o que pode refletir a presença de efluentes domésticos. Para a região da baía da Babitonga os valores variaram de 12,0 (Bab5) a 28,9 (Bab4), apresentando assim, o ponto Bab 5 dentro das razões

propostas por Redfield e os demais diferentes. Na região de Imbituba os valores são superiores à razão de Redfield, variando de 33,3 (Imb4) a 43,1 (Imb3).

Os valores das razões COT/S foram utilizados para inferir o potencial de oxidação do ambiente, onde os valores de razão inferiores a 3 indicam ambiente redutor e acima de 3, ambiente oxidante (BORREGO *et al.*, 1998). Em geral para os pontos amostrados na Baía da Babitonga e Imbituba o sedimento se mostrou com características redutoras com exceção para o ponto localizado na entrada do cais do porto (Bab2) e na Praia do porto (Imb4) em que se mostrou levemente oxidante. Já para os pontos coletados na região de Itajaí, os valores variaram de 1,0 a 4,1 apresentando apenas os pontos Ita 1 (Alto mar), Ita2 (Ferryboat) e Ita8 (Estaleiro Nave Chip) mostrando-se redutores.

5.2. Formas de Fósforo Biodisponível

O fósforo em sedimento pode ser considerado como indisponível, potencialmente disponível e prontamente disponível. Zhou *et al.* (2001) mostrou que o fósforo prontamente disponível em sedimento é a forma mais acessível de fósforo disponível para algas, que equivale ao fósforo inorgânico solúvel e quase que exclusivamente ortofosfato. Os métodos analíticos propostos para a extração das formas biodisponíveis de fósforo em sedimentos, baseia-se na suposição de que certos reagentes podem, preferencialmente, extrair formas químicas, discretas de fósforo associadas a um determinado material geológico. As concentrações em formas biodisponíveis no sedimento e a sua porcentagem relativa ao total são mostradas na Tabela 07 e Figuras 14 a 19. Os valores obtidos podem ser tomados como um indicador da força com a qual o fósforo está ligado aos sedimentos.

5.2.1. Fósforo solúvel em água (WSP)

Fósforo solúvel em água é a fração não retida pelo sedimento e é a melhor estimativa de fósforo biodisponível (ZHOU *et al.*, 2001). Esta fração compreendeu menos de 17,5% do PT na região portuária da baía da Babitonga, Imbituba e Itajaí respectivamente. A fração do WSP foi mais alta no sedimento da região portuária de Itajaí, nos limites de 9,214 e 28,13 $\mu\text{g g}^{-1}$, com uma porcentagem relativa 2,33 – 17,5% comparado com 2,80 a 6,12 $\mu\text{g g}^{-1}$ (1,1 – 1,6%) e com 7,07 a 14,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (4,5

– 10,7%) no sedimento da região portuária da Baía da Babitonga e Imbituba respectivamente.

Tabela 07. Distribuição das formas biodisponíveis de fósforo ($\mu\text{g g}^{-1}$) e a porcentagem relativa nas regiões portuárias estudadas

Amostra	WSP*	% (PT)	RDP*	% (PT)	AAP*	% (PT)
Bab1	2,80	1,1	0,27	0,1	45,96	17,8
Bab2	4,33	1,4	0,64	0,2	34,53	11,4
Bab3	3,41	1,5	0,60	0,3	50,96	22,3
Bab4	3,87	1,6	0,55	0,2	37,31	15,9
Bab5	6,12	1,3	1,25	0,3	58,74	12,6
Imb1	8,81	10,7	1,45	1,8	65,44	79,5
Imb2	14,20	10,6	2,63	2,0	43,69	32,7
Imb3	7,17	4,7	0,85	0,6	49,21	32,6
Imb4	8,30	4,5	1,20	0,6	10,99	5,9
Ita1	12,55	8,4	3,67	2,5	75,31	50,7
Ita2	28,13	9,3	0,48	0,2	267,4	88,8
Ita3	22,19	17,5	3,99	3,1	64,28	50,6
Ita4	5,12	2,3	1,29	0,6	169,1	77,1
Ita5	15,86	4,8	11,3	3,4	273,7	82,5
Ita6	10,77	3,2	3,61	1,1	240,8	70,9
Ita7	9,214	2,9	1,85	0,6	207,5	64,3
Ita8	13,02	3,2	1,79	0,4	313,3	75,9

* $\mu\text{g g}^{-1}$, análises realizadas em triplicata.

5.2.2. Fósforo prontamente dessorvido (RDP)

Esta fração refere-se ao fósforo prontamente solto no sedimento. Os resultados revelaram um fósforo pouco extraível pela solução de cloreto de cálcio do sedimento da área estudada. O extrator CaCl_2 forma complexos com cálcio, esta fração representa os íons de ortofosfato incluídos na estrutura cristalina da apatita (SPAN, 1990). Nas condições ambientais (considerando-se a dinâmica dos ecossistemas aquáticos), a apatita não se dissolve e, assim, esta fração não tem

sido relacionada a razões de liberação, mas considerada como forma de fósforo não disponível. A concentração de fósforo nesta forma variou de 0,27 a 1,25 mg g⁻¹ o que equivale a uma faixa de 0,1 – 0,3% do PT no sedimento da região portuária da Baía da Babitonga e os valores encontrados para Imbituba e Itajaí foram de 0,85 a 2,63 mg g⁻¹ e de 0,48 a 11,30 mg g⁻¹ o que representa uma faixa de 0,6 – 2,0% e 0,16 – 3,4%, respectivamente. Esta baixa recuperação reflete a baixa extração com CaCl₂ de fósforo adsorvido sobre a superfície dos sedimentos (MOHAMED, 2006). A quantidade de fósforo extraível com água é cerca de duas a vinte vezes maior do que o fósforo extraível com uma solução de CaCl₂. RDP foi a menor das frações de fósforo extraídas nas três regiões portuárias estudadas. Comparando com valores encontrados na literatura, esta forma de fósforo biodisponível foi considerada como de origem detrítica. Estudos realizados na costa norte do lago Erie (região dos grandes lagos, EUA), apontam que a maior parte dos sedimentos eram produto da erosão, ou seja, o fósforo do sedimento tinha, essencialmente as mesmas formas químicas e mineralógicas que nas rochas, nos solos e nos depósitos superficiais não consolidados. Para estes autores, o fósforo extraído com CaCl₂ tendeu a ser mais alto em regiões costeiras (WILLIAMS *et al*, 1976).

5.2.3. Fósforo disponível para algas (AAP)

O fósforo extraível com solução de hidróxido de sódio pode ser usado para a estimativa tanto do fósforo disponível no curto como no longo prazo em sedimento e é uma medida de fósforo disponível para algas (ZHOU *et al*, 2001; KAISERLI *et al*, 2002). A fração de fósforo extraída com NaOH, está associada ao ferro e alumínio, representa em grande parte os íons do ortofosfato adsorvidos sobre os hidróxidos de ferro e alumínio, com os quais formam complexos (GACHTER *et al*, 1998). As frações de AAP deram os valores mais altos comparados com outras frações disponíveis, nos limites de 34,5 a 58,7 mg g⁻¹ para a região portuária da Baía de Babitonga, de 11,0 a 65,4 mg g⁻¹ para a região portuária de Imbituba e 64,3 a 313,3 mg g⁻¹ para a região portuária de Itajaí (Figuras 17-22) . A variação e a média de AAP para a região portuária da Baía de Babitonga, Imbituba e Itajaí foi de 11,4 – 22,3% (16,0%), 5,9 – 79,5% (37,7%) e 50,6 – 88,8% (70,1%), respectivamente. O fósforo disponível para algas, dentre as frações determinadas, foi a que apresentou os maiores valores em todos os pontos analisados. Mohamed (2006), mostrou que

o fósforo extraído com solução de NaOH pode ser liberado para o fitoplâncton quando as condições anóxicas prevalecem na interface água-sedimento.

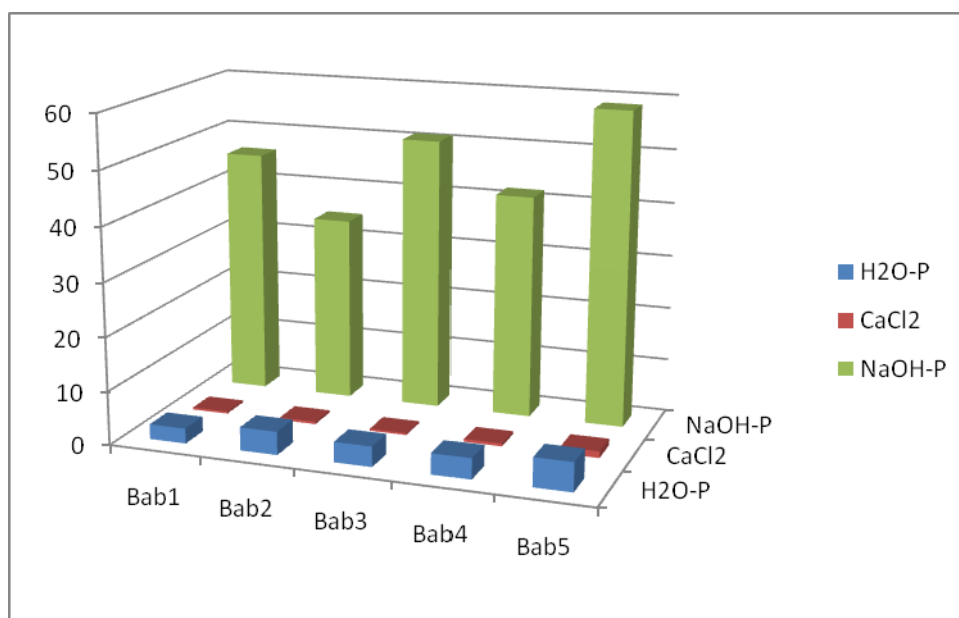


Figura 14. Distribuição das formas de fósforo biodisponível ($\mu\text{g g}^{-1}$) na região portuária da baía de Babitonga (H2O-P = WSP; CaCl2 = RDP; NaOH-P = AAP).

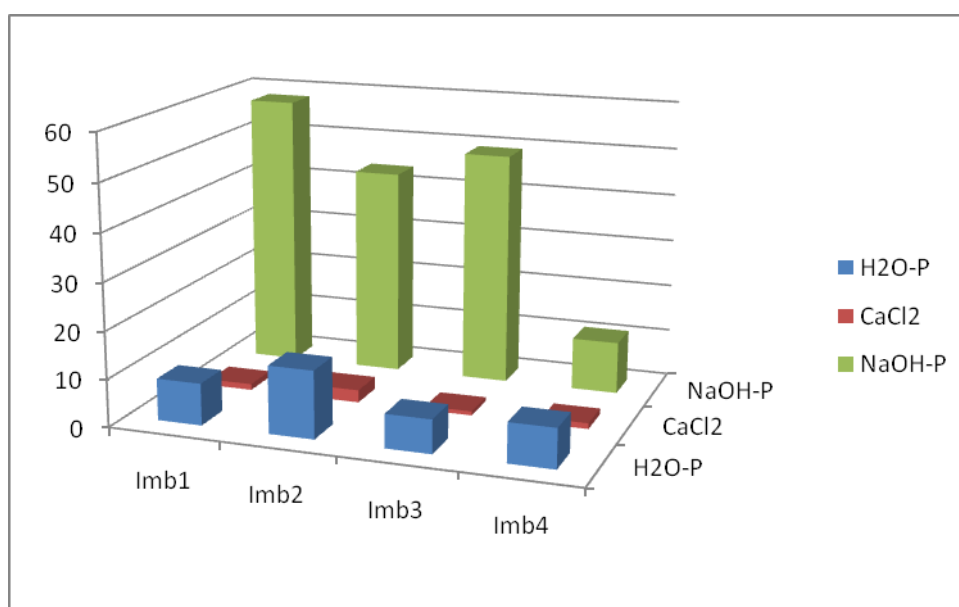


Figura 15. Distribuição das formas de fósforo biodisponível ($\mu\text{g g}^{-1}$) na região portuária de Imbituba (H2O-P = WSP; CaCl2 = RDP; NaOH-P = AAP).

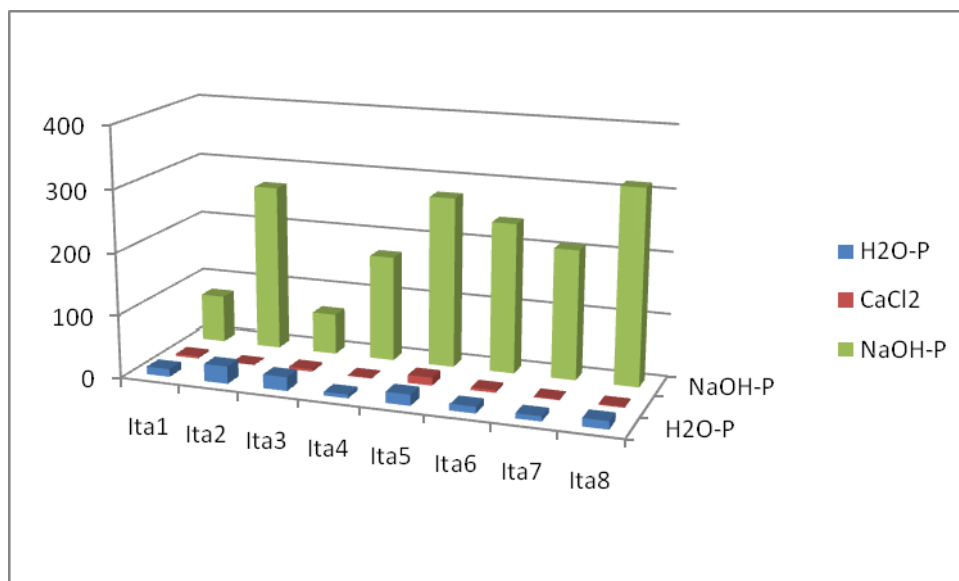


Figura 16. Distribuição das formas de fósforo biodisponível ($\mu\text{g g}^{-1}$) na região portuária de Itajaí (H2O-P = WSP; CaCl2 = RDP; NaOH-P = AAP).

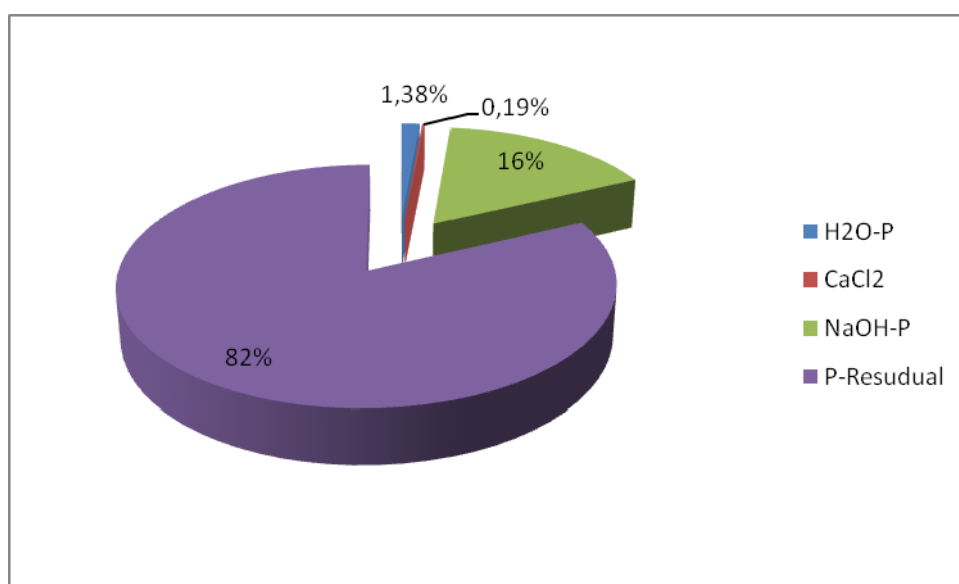


Figura 17. Porcentagem média das formas de fósforo na região portuária da baía da Bábionga (H2O-P = WSP; CaCl2 = RDP; NaOH-P = AAP).

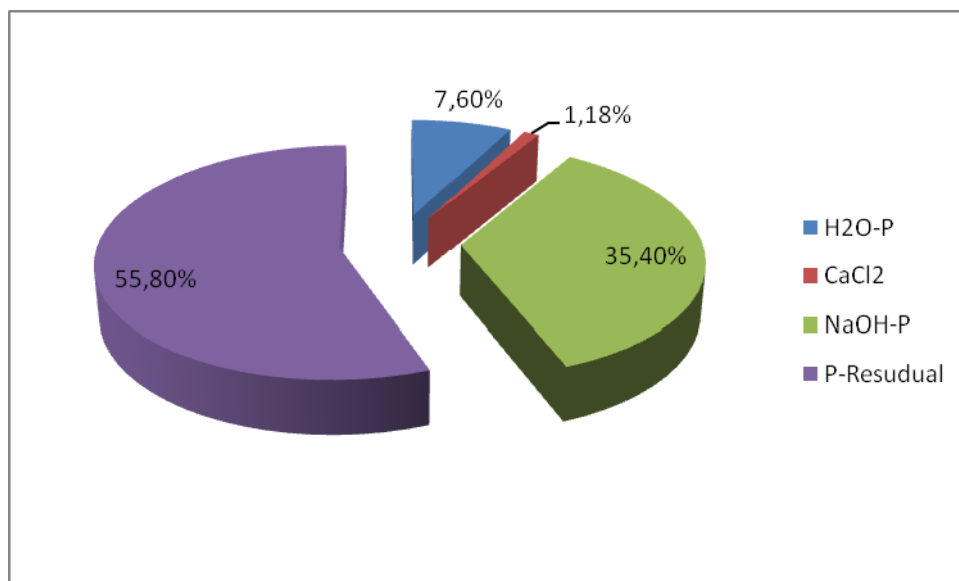


Figura 18. Porcentagem média das formas de fósforo na região portuária de Imbituba (H₂O-P = WSP; CaCl₂ = RDP; NaOH-P = AAP).

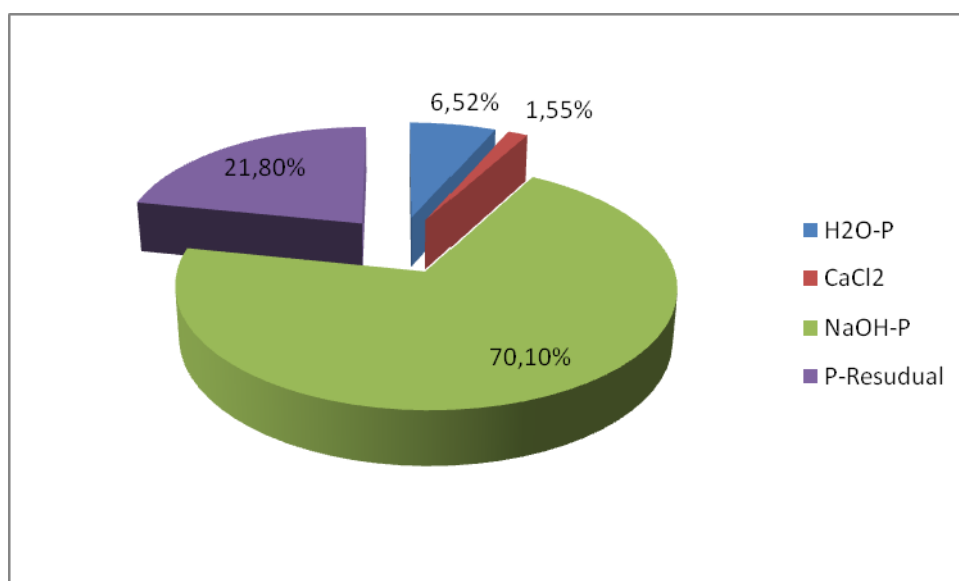


Figura 19. Porcentagem média das formas de fósforo na região portuária de Itajaí (H₂O-P = WSP; CaCl₂ = RDP; NaOH-P = AAP).

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos para os sedimentos amostrados, verificou-se que o ambiente analisado encontra-se em condições susceptíveis para o processo de trocas de nutrientes (especialmente o fósforo) na interface água/sedimento. Os valores de fósforo total encontrados variaram amplamente entre os locais estudados. Entretanto, esses teores ($82,36 - 464,3 \mu\text{mol g}^{-1}$) são consistentes com os valores encontrados na literatura para ambientes costeiros quando comparados com outros estudos realizados em sedimentos superficiais. A fração de fósforo inorgânico foi significativamente maior em relação ao fósforo orgânico em todos os locais analisados, exceto a amostra Bab5 que apresentou alto teor de PO (54,2%). Para ajudar na avaliação da situação ambiental local, foi feita uma análise das razões propostas por Redfield de C:N:P para fitoplâncton marinho. A análise dessas razões indicou que há uma interferência na relação natural desses elementos, em que possíveis fontes antrópicas podem estar atuando.

O estudo das formas de fósforo e sua biodisponibilidade é uma boa maneira de compreender as origens e as transformações nos sedimentos da área de estudo. Estas formas de fósforo podem ser liberadas para a coluna d'água com as mudanças nas condições ambientais. A eficiência dos extratores foi a mesma nas três regiões estudadas. O extrator mais eficiente foi o NaOH (AAP), seguido da água (WSP) e CaCl_2 (RDP).

As análises realizadas neste trabalho serviram como base inicial para uma avaliação geral da presença do fósforo nas regiões portuárias do estado de Santa Catarina, assim como a interferência de fontes antrópicas, que estariam interferindo no ciclo natural. Mas para se fazer uma avaliação da evolução da interferência do homem neste ambiente, seja com efluentes domésticos ou agroquímicos, é indispensável determinar a relação da composição do sedimento e o fosfato a ele ligado como forma de avaliar o potencial do sedimento em liberar fósforo para a fase aquosa e aumentar o processo de eutrofização no meio estudado.

7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ALEXANDRE, M. R. **Caracterização Química do extrato orgânico dos sedimentos recentes da Baía da Babitonga, SC.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

BERNER, R. A.; C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*. v. 12, p. 365-368. 1993.

BORREGO, J.; LOPEZ, M.; Pendon, J. G.; MORALES, J. A. C/S ratios in estuarine sediments of the Odiel River-mouth, S. W. **Spain Journal of Coastal Research**. v.14, n.4, P. 1276-1283. 1998.

BRAGA E. S., BONETTI C. V. D. H., BURONE L., BONETTI FILHO J. Eutrophication and Bacterial Pollution caused by Industrial and Domestic Wastes at the Baixada Santista Estuarine System- Brazil. **Mar. Poll. Bull.** v. 40, n. 2, p.165-173. 2000.

CARDELLICCHIO, N.; GIANDOMENICO, S.; DECATALDO, A.; DI LEO, A. Speciation of butyltin compounds in marine sediments with headspace solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. **Journal Analytical Chemistry**. v.369, p.510–515. 2001.

CARMOUZE, J. P.; O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Editora Edgard Blucher: FAPESP, 1994. 254p.

CROSSLAND, C.J., KREMER, H.H., LINDEBOOM, H.J., MARSHALL-CROSSLAND, J.I., LÊ TESSIER, M.D.A. (2005) Coastal Fluxes in the Anthropocene. Springer Verlag, Berlin, 231 p.

DELLAGIUSTINA, A., Determinação das concentrações de nitrogênio e fósforo dissolvidos em diferentes locais do rio Itajaí-Açu. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

ESTEVEES, F. A.; **Fundamentos da Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência: 1998. 602p.

FIGUEIREDO, A. G.; BREHME, I. Amostragem geológica na pesquisa mineral. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, p. 269-280. 2000.

FROELICH, P. N., Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. **Limnology and Oceanography**. v. 33, n. 4/2, p: 649 – 668. 1988.

GACHTER, R.; MEYERS, J. S.; MARES, A. A contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. **Limnol. Oceanogr.** v. 33, p.1542-1558, 1998.

KAISERLI, A.; VOUTSA, D.; SAMARA, C. Phosphorus fraction in Lake sediments - Lakes Volvi and Koronia. N. Greece. **Chemosphere**. v.46, p.1147-1155. 2002.

MARCOVECCHIO, J.E. Overview on land-based sources and activities affecting the marine, coastal and associated freshwater environment in the Upper Southwest Atlantic Ocean. UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 170, UNEP/GPA coordination Office, The Hague, p.78, 2000.

MARINS, R.V.; FREIRE, G.S.S.; MAIA, L.P.; LIMA, J.P.R.; LACERDA, L.D. (2002) Impacts of land-based activities on the Ceará coast, NE Brazil. In: LACERDA L.D., KREMER, H.H., KJERFVE. B., SALOMONS. W., MARSHALL-CROSSLAND, J.I., CROSSLAND, J.C. (eds.) South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions. LOICZ Reports e Studies. n. 21, p: 92-98.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F.A.; MADUREIRA, L. A. S. Assesment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 15, n.5, p.725-734. 2004.

MATTER, L. **Análise de biomarcadores lípidicos presentes em amostras de sedimento e material particulado do Manguesal de Ratonés, SC.** 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

MOHAMED, A. A. O. Bioavailability of phosphorus in Abu Qir Bay and Lake Edku sediments, Mediterranean Sea, Egypt. **Chemistry and Ecology.** v.22, n.6, p.451-462. 2006.

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

OSORIO, V. K. L. e OLIVEIRA, W. Polifosfatos em detergentes em pó comerciais. **Química Nova.** v.24, n.5, p.700. 2001.

PARKER C. A., O'REILLY J. E. Oxygen Depletion in Long Island Sound: a Historical Perspective. **Estuaries.** v 14, p. 248-265. 1991.

PARRY, E. P. & McCLELLAND, A. L. Permanent Color Standards for Determination of Phosphate by Molybdenum Blue Method. **Chemistry.** v.27, p.140-141. 1955.

PEREIRA FILHO J., SCHETTINI C. A: F., RÖRIG L., SIEGLE, E.. Intratidal variation and net Transport of Dissolved Inorganic Nutrients, POC and Chlorophyll a in the Camboriú River Estuary, Brazil. **Estuar, Coastal and Shelf Sci.** v. 53, p. 249-257. 2001.

PROTAZIO, L.; TANAKA, S. M. C. N.; CALVACANTE, P. R. S. Avaliação de procedimentos de extração seqüencial de fósforo em sedimento. **Revista Analytica.** n.08 Dez/Jan. 2004.

REDFIELD, A.C., Ketchum, B.H., and Richards, F.A., (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. *In* Hill, M.N. (Ed.), *The Sea* New York (Wiley) **2**: 26-77.

RUTTENBERG, K. C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. **Limnology and Oceanography**. v. 37, p. 1460-1482. 1992.

RUTTENBERG, K. C. The global phosphorus cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. **Treatise on geochemistry**. Amsterdam Elsevier Publishers, v.8, p. 585-643. 2003.

RUTTENBERG, K. C. & GOÑI, M. A. Phosphorous distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. **Marine Geology**. v.139, p.123-145. 1997.

SILVA, I. S. & TOLEDO, M. C. M. Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê – Região de Pirapora do Bom Jesus, SP. **Geochimica Brasiliensis**. v.11, P. 243-259. 1997.

SILVEIRA, I. M. O.; S. R. PATCHINEELAM., Formas de fósforo na Plataforma Continental do rio Amazonas. **Anais do III Congresso Brasileiro de Geoquímica**. p.339-342, 1991.

SPAN, D. Evolution du phosphore dans l'eau interstitielle et dans les sédiments. Evolution de la pollution métallique. **Rapp. Comm. Int. prot. Eaux Léman contre pollut.** p.115-135, 1990.

STUMM, W & J. J. MORGAN. 1981. Aquatic chemistry. New York. 2ed. [Ed] J. Wiley, 1981, 780p.

VOLLENWEIDER, R. A. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. Paris: OECD, 1968. 220 p. (Report DAS/CSI/68.27).

WESTHEIMER, F. H. Why nature chose phosphates. **Science**, p. 1173-1178. 1987.

ZHOU, Q.; GIBSON, C. E.; ZHU, Y. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrastin lakes in China and the UK. **Chemosphere**. v. 42, p. 221-225. 2001.

ZWIRTES, I. R. Uso da geocronologia e da distribuição de lipídios e fósforo na reconstituição histórica dos sedimentos da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.