

AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE FÓSFORO EM SEDIMENTO

► Resumo

Dois métodos de extração de PO_4^{3-} em sedimentos foram avaliados. As amostras de sedimentos utilizadas na comparação dos métodos de fracionamento foram coletadas no rio Bacanga (São Luís-MA). Os teores de P variaram de 268,80 a 290,60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o fósforo orgânico (PO) no método de Williams e de 30,26 a 37,51 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ no de Golterman. O fósforo inorgânico não apatítico (PINA) apresentou valores de 76,20 a 104,10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ no método de Williams e de 204,55 a 284,28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ no de Golterman. No fósforo apatítico (PA) a variação foi de 101,69 a 110,78 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Williams) e 80,13 a 98,49 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Golterman) representando a fase com valores mais concordantes entre os métodos estudados. Os valores determinados para o fósforo total (P total) oscilaram 342,42 a 376,91 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo compatíveis a ecossistemas similarmente poluídos. A análise estatística admitiu que não há efeito dos métodos na concentração das diferentes frações de fósforo e que existem diferenças na concentração de PO_4^{3-} nestes métodos.

Palavras-chave: Sedimento, fósforo, métodos de extração

► Summary

Two extraction methods of PO_4^{3-} in sediment of River Bacanga (São Luis-MA), were evaluated. The OP concentrations varied from 268.80 to 290.60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ according to Williams method and 30.26 to 37.51 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ according Golterman method. The NAIP showed values from 76.20 to 104.10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and from 204.55 to 284.28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in the methods of Williams and Golterman, respectively. Both methods showed values more similar to the AIP ranging from 101.69 to 110.78 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Williams) and from 80.13 to 98.49 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Golterman). Regarding the total P, the values showed compatible results to those found in ecosystems similarly polluted: for 342.42 to 376.91 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The statistical analysis evidenced that there is no method effect in the distinct fractions of P and difference between PO_4^{3-} concentrations in both methods.

Keywords: sediment, phosphorous, extraction methods

■ Introdução

Os sistemas aquáticos são importantes componentes de nosso ecossistema, sendo amplamente utilizados para diversas formas de atividades. Alterações químicas e ecológicas nestes sistemas conduzem ao desequilíbrio da fauna e flora, resultando em prejuízos econômicos para a região (1,2).

O fósforo atua como fator limitante na produção primária desses ecossistemas aquáticos, podendo conduzir a eutrofização, que gera modificações nas propriedades físicas,

químicas e biológicas do meio, com perdas da sua produtividade e biodiversidade. 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 d'água (3). A importância do sedimento como fonte ou depósito de fósforo está relacionada a qualidade e a quantidade

*Luciana Protazio¹,
Sônia M.C.Neiva Tanaka^{1*}
Paulo R. S.Cavalcante²*

Universidade Federal do Maranhão - CCET
Coordenadoria de Pós Graduação em Química

¹Departamento de Tecnologia Química

²Departamento de Oceanografia e Limnologia

*Autor para correspondência:
Universidade Federal do Maranhão
Departamento de Tecnologia Química
Av. dos Portugueses, s/n
Campus Universitário do Bacanga
65080-040. São Luís. MA
E-mail: sonia@ufma.br

deste nutriente no sedimento e os processos que afetam o seu equilíbrio na interface água/sedimento (4-6). Portanto, é importante a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fósforo a ele ligado, para avaliar o potencial deste compartimento em liberar fósforo para a fase aquosa.

São muitos os estudos relacionados às formas de fósforo nos sedimentos aquáticos, porém a maioria contempla somente a determinação do fósforo total, que não fornece indicações reais sobre o nível de trofia do ambiente aquático e principalmente do real potencial do compartimento sedimentar, para incrementar a eutrofização. O fracionamento químico do fósforo em sedimentos fornece importantes informações sobre o comportamento geoquímico e a disponibilidade biológica deste nutriente. Daí o interesse em comparar procedimentos analíticos para determinação das diversas frações de fósforo e identificar um método exato e prático que sirva como referência para a determinação das diversas formas de fósforo nos sedimentos e seu real potencial como fonte deste nutriente para a coluna d'água.

Neste trabalho foram selecionados dois procedimentos de extração seqüencial: o de Williams (7) e o de Golterman (8). Esta seleção deve-se ao fato de que o primeiro constitui um dos métodos operacionais mais difundidos enquanto o segundo, por ser uma técnica que não dispõe ainda de informação detalhada sobre seus diversos procedimentos analíticos, nem da química dos compostos extraídos. Assim, objetivou-se caracterizar e comparar a capacidade de extração de fósforo por estes dois métodos de extração seqüencial e otimizar uma rotina prática e eficiente para o fracionamento do fósforo.

Experimental

Área de estudo

O Rio Bacanga (Figura 1) localiza-se no quadrante noroeste da Ilha de São Luís, (coordenadas 2° 32'26" e 2° 38'07" de latitude S e 44° 16'00" e 44° 19'16" de longitude W), perfazendo uma superfície de 150Km², constituindo-se parte integrante da Área de Proteção Ambiental do Parque Estadual do Rio Bacanga. A bacia hidrográfica é formada, além do rio principal, pelo rio das Bicas, bem como por pequenos córregos que terminam em igarapés (9). O rio nasce na região do bairro Maracanã, percorrendo entre suas nascentes até o ponto de comunicação com as águas da baía de São Marcos, 22Km. Do ponto de vista ecológico este ecossistema ainda apresenta diversidade biológica, com a ocorrência de espécies vegetais representadas por imponentes bosques de mangues, buritizeiros e açazeiros, além de uma fauna aquática composta de peixes, crustáceos e moluscos, que são utilizados pela população local para fins de alimentação e comercialização. Na década de 70, a construção de uma bar-



Figura 1. Área de estudo – Rio Bacanga

ragem cortou a conexão natural entre o estuário e a Baía de São Marcos, condicionando o represamento de suas águas, que são utilizadas para diluição dos esgotos dos bairros do entorno do corpo hídrico. O acelerado processo de expansão urbana da cidade tem se constituído no principal fator da alteração da qualidade ambiental deste ecossistema, devido ao lançamento de esgotos "in natura" e lixo, causando prejuízos de ordem social, econômica e ecológica (9).

Coleta das amostras

Amostras de sedimento de fundo foram coletadas em julho de 1999, com auxílio de tubo em PVC (100cm de comprimento e 5cm de diâmetro interno), permitindo a obtenção de perfil vertical de sedimento não perturbado. Em laboratório o perfil foi seccionado em frações de 5cm sendo o material peneirado imediatamente em malha de 1mm de abertura, para remover as partículas mais grosseiras e fragmentos macroscópicos orgânicos. Após a secagem das amostras em estufa (150°C / 72 horas), estas foram transferidas para um dessecador até atingir a temperatura ambiente sendo, maceradas em almofariz para sua homogeneização total e caracterização posterior quanto ao teor de fósforo nos dois métodos de fracionamento.

Parâmetros físico-químicos

Adicionalmente foram medidos "in situ", os seguintes parâmetros físico-químicos da água: pH, condutividade, salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido. O pH e a tempe-

ratura foram medidos com potenciômetro HANNA modelo HI 9025C, a condutividade e a salinidade com um condutímetro Termo salinômetro YSI modelo 33. As concentrações de oxigênio dissolvido foram determinadas em um oxímetro HANNA, modelo HI 9142.

■ Procedimentos de Extração na Determinação dos Ortofosfatos

Fósforo total

Esta fração foi determinada por dois métodos. O primeiro proposto por Williams modificado, (7) e o segundo por Andersen (10), uma vez que o método de Golterman (8) não apresenta uma rotina para tal finalidade.

MÉTODO DE WILLIAMS MODIFICADO POR CAVALCANTE

Pesou-se 0,50g da amostra de sedimento em cadinhos de porcelana devidamente numerados e previamente lavados e secos. Em seguida, estes foram levados ao forno mufla à temperatura de 550°C por um período de uma hora. Após o processo de calcinação, as amostras foram transferidas para tubos, nos quais adicionou-se 20,0mL da solução de HCl 3,5molL⁻¹, sendo as mesmas submetidas a agitação mecânica por um período de 16 horas. Essa mistura foi centrifugada por cinco minutos a 3.000rpm de rotação. O resíduo restante foi descartado e no extrato determinaram-se os ortofosfatos (11).

MÉTODO DE ANDERSEN

Pesou-se 0,50g da amostra de sedimento juntamente com 0,50g de Na₂CO₃ anidro, em cadinhos para posterior calcinação em forno mufla à temperatura de 500°C, por um período de uma hora. Em seguida, as amostras foram colocadas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, as mesmas foram individualmente transferidas para béqueres de 100mL, nos quais foram adicionados 25mL da solução de HCl 1 molL⁻¹ seguida de aquecimento até a ebulição, por 15 minutos, completando-se o volume para 50mL (10).

Frações de fósforo

EXTRAÇÃO PELO MÉTODO DE WILLIAMS

Fósforo ligado aos óxidos/hidróxidos de ferro/alumínio (Fósforo Inorgânico não Apatítico- PINA): Em tubos para centrífuga, foram colocados 0,50g da amostra de sedimento. Foi adicionado 20,0mL da solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ sob agitação durante 16 horas. Efetuou-se a centrifugação por cinco minutos a 3.000rpm. Do extrato foram retirados 10,0mL e transferidos para um tubo de ensaio no qual foram adicionados 4,0mL da solução de HCl 3,5mol L⁻¹, deixando-se decantar por 16 horas para que ocorresse a precipitação da matéria orgânica e para posterior análise dos ortofosfatos.

Fósforo ligado ao cálcio (Fósforo Inorgânico Apatítico- PA): À fase sólida resultante foram adicionados 12,0mL da solução de NaCl 1 molL⁻¹, deixando-se sob agitação por cinco minutos. A amostra foi centrifugada, descartando-se o sobrenadante. Ao resíduo foram adicionados 20,0mL de HCl 1 molL⁻¹ deixando-se sob agitação por um período de 16 horas. A amostra foi novamente centrifugada por igual período de tempo, rotação e temperatura obtendo-se o extrato e posterior análise de ortofosfato.

Fósforo ligado a compostos orgânicos (Fósforo Orgânico- PO): Pesou-se 0,50g da amostra e adicionou-se 20,0mL de HCl 1 molL⁻¹, permanecendo sob agitação por 16 horas. A mostra foi centrifugada (cinco minutos a 3.000rpm), rejeitando-se o sobrenadante. Ao resíduo, foram adicionados 12,0mL de água destilada, agitando-se por cinco minutos e posterior centrifugação por igual tempo e rotação. Este foi levado para estufa à temperatura de 105°C e calcinado a 550°C por uma hora em forno mufla. O resíduo foi então colocado sob agitação em 20,0mL de HCl 1 molL⁻¹, por 16 horas e finalmente centrifugado por cinco minutos a 3.000rpm para posterior análise de ortofosfato.

Fósforo Inorgânico- (PI): Esta fração foi determinada a partir do somatório da fração do PINA e do PA

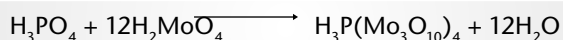
EXTRAÇÃO DE FÓSFORO PELO MÉTODO DE GOLTERMAN

Fósforo ligado aos óxidos/hidróxidos de ferro/alumínio-(PINA): 0,50g de sedimento foi colocado sob agitação em 30,0mL da solução de Ca-EDTA 0,05mol.L⁻¹ durante duas horas, com posterior centrifugação por cinco minutos, a 3.000rpm.

Fósforo ligado ao cálcio-(PA): Ao resíduo anterior, foram adicionados 30,0mL da solução de Na₂-EDTA, que foi submetido a agitação por um período de 17 horas com posterior centrifugação (3.000 rpm por cinco minutos). O processo foi repetido até que a quantidade extraída de fósforo fosse inferior a 10% do valor das extrações prévias.

Fósforo ligado a compostos orgânicos-(PO): Ao resíduo da extração anterior foram adicionados 10,0mL de solução de H₂SO₄ 0,25 mol.L⁻¹, mantendo-o sob agitação por 30 minutos, com posterior centrifugação (3.000 rpm durante cinco minutos) e determinação dos ortofosfatos. Posteriormente o resíduo foi então ressuspenso com 10,0mL de solução de NaOH 2 molL⁻¹ que foi submetido a aquecimento (banho-maria) por 30 minutos, com posterior centrifugação por cinco minutos a 3.000 rpm. Do extrato obtido foram colocados 5,0mL em um erlenmeyer de 50,0mL, no qual foi adicionado 1,0g de K₂S₂O₈ e 25,0mL de H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹. A mistura foi aquecida por uma hora à temperatura de 120°C para determinação do ortofosfato.

Todas as amostras, foram feitas em triplicatas e os resultados, expressos em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de fósforo. As determinações dos ortofosfatos foram efetuadas espectrofotometricamente, na região do visível, utilizando-se o método proposto por Murphy & Riley (12), o qual é baseado na reação, em meio ácido, do ortofosfato (H_3PO_4) com ácido molibdíco:



As concentrações de fósforo ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) foram obtidas por comparação dos valores de absorvância da amostra com os de uma curva analítica levantada diariamente. Todas as determinações foram efetuadas em um espectrofotômetro FEMTO, modelo 435, a um comprimento de onda 815nm e em cubeta de 1cm de caminho ótico.

Análise estatística dos dados

Para avaliar os métodos de extração seqüencial do fósforo nas amostras de sedimento, foram selecionadas três variáveis, (média, desvio padrão e coeficiente de variação) e um teste estatístico para a análise dos resultados. Para efeito de escolha do tratamento estatístico foram considerados procedimentos compatíveis com o número de amostras utilizadas nos métodos de extração. Como o número de dados obtidos não satisfaz a análise paramétrica de variância convencional, por não apresentar uma distribuição normal, selecionou-se a estatística não-paramétrica na avaliação dos resultados. Efetuou-se uma análise bifatorial de variância não-paramétrica através do teste de Kruskal-Wallis entre os resultados dos diferentes métodos e frações determinadas. Os efeitos dos fatores e a interação entre eles foram analisados através do Qui-quadrado com nível de significância de 0,05 (13).

Resultados e Discussão

Análise dos parâmetros físico-químicos

Os valores de temperatura encontrados (30°C para a superfície e 29°C em profundidade) são elevados, existindo pouca variação entre os níveis de amostragem. Elevadas temperaturas da água produzem um aumento da atividade microbiana nos sedimentos, com o conseqüente déficit de O_2 nas águas intersticiais, favorecendo a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a liberação do fósforo para a coluna d'água. No estuário do rio Bacanga, a temperatura média é da ordem de 30°C (9).

Os valores de pH foram de 8,2 nas águas de superfície e 8,1 no fundo, não denotando a influência das águas salinas. De acordo com Sundby (14), além das variações de pH induzidas pelas marés, estas podem ainda ocorrer em resposta à atividade fotossintética/respiração de organismos.

Nas condições de pH encontrado (pH elevado) ocorre uma diminuição da capacidade de adsorção do fósforo sobre os óxidos/hidróxidos de ferro, bem como às argilas facilitando assim, a liberação de íons dos ortofosfatos (15).

Quanto ao oxigênio dissolvido (OD), o ambiente apresentou concentrações de 5,8mg/L na superfície com um decréscimo para 4,8mg/L próximo ao fundo correspondendo a 89,78% e 73,84%, respectivamente, de saturação. A carência de oxigênio nas camadas mais profundas tem grande influência na liberação de nutrientes do sedimento para a coluna d'água, especialmente no caso do fósforo devido à redução do ferro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) e a conseqüente liberação dos íons de ortofosfatos (16). Na área são comuns déficits de oxigênio, com a incidência de valores próximos às condições de anoxia.

A condutividade foi medida tanto na superfície como na profundidade do ambiente, apresentando valor de $47000\mu\text{Mho}$ em ambos os pontos. Valores elevados da condutividade indicam a influência de águas salinas provenientes da baía de São Marcos no estuário, favorecendo a floculação dos minerais argilosos e hidróxidos coloidais de ferro e alumínio.

Tabela 1. Determinação das concentrações de fósforo total pelo método de Williams e Andersen

Frações	P TOTAL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de P)	
	Williams	Andersen
0-10 cm	432.65	342.42
10-20 cm	398.65	352.81
20-30 cm	419.35	355.82
30-40 cm	503.55	376.91
Média (X)	438.55	357.00
Desvio padrão (DP)	45.53	14.47
Coeficiente de variação (C.V) %	10.38	4.05

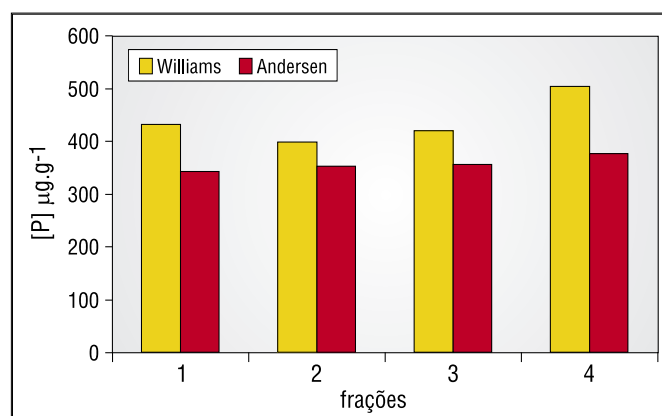


Figura 2. Concentrações de fósforo total pelos métodos de Williams modificado por Cavalcante e Andersen

Fósforo total

Na Tabela 1 e Figura 2, são apresentados os resultados das concentrações de fósforo e variáveis estatísticas para ambos os métodos. No conjunto, tanto para o método de Williams (7) como para o de Andersen (11) os níveis de fósforo total são elevados e compatíveis aos verificados em ecossistemas similares (17,18)

Frações de fósforo

A Tabela 2 e a Figura 3 resumem os resultados das concentrações das diferentes frações de fósforo em amostras de sedimento, obtidas segundo os procedimentos de Williams (7) e Golterman (8). Dentre as frações extraídas pelo método de Williams o fósforo orgânico foi a que apresentou os maiores valores, que variaram de 268,80 a 290,60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (n=4), representando cerca de 57% a 67% do fósforo total (19). O PO pode ser uma fração significativa do fósforo total sedimentar (6), sendo relacionado ao conteúdo de carbono orgânico (6,14). Entretanto, no método de Golterman (8), esta fração não apresentou a mesma participação constatada no método de Williams, sendo inclusive a fase que apresentou os menores valores, com uma variação de

8,84% a 10,95% do fósforo total. Admite-se que a diferença entre os resultados está diretamente ligada às soluções extratoras utilizadas no procedimento de Golterman (8) para determinação do fósforo orgânico, uma vez que o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ utilizado apresentou interferências na determinação espectrofotométrica de fosfato pelo método do azul de molibdato. Isto foi também constatado por Pardo (20), o qual sugeriu que tal interferência pode ser evitada pela utilização de soluções extratoras (EDTA, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) com baixas concentrações (0,002 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2,30 $\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 2,96 $\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente).

Quanto PA, que representa os íons de ortofosfatos incluídos na estrutura cristalina da apatita (21) não sendo, portanto, biodisponível, oscilou entre 101,69 a 110,78 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (método de Williams), representando 20% a 26% do fósforo total. No método de Golterman (8), essa fração variou entre 80,13 a 98,49 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, representando 22% a 28 % do fósforo total.

Na determinação do PA, pelo método de Golterman (8), constatou-se que o EDTA causa, ainda, pequenas interferências na determinação dos ortofosfatos, mas a maioria delas foi eliminada através do aquecimento das amostras. Deve-se destacar, no entanto, que dentre as frações deter-



Água de alta pureza
para laboratórios

PURELAB®

ELGA
LABWATER



Os purificadores Elga produzem água com a qualidade que seu laboratório necessita (tipo I, II - NCCLS ou ASTM) para os mais sofisticados usos, tais como: HPLC, espectrofotometria, biologia molecular.

Compactos, podem ser instalados em bancada, parede, etc. Diversos modelos atendem desde pequenos consumos (8 litros/dia) até grandes consumos (120L/hora).

minadas, esta foi a que apresentou resultados mais concordes. A fração do fósforo associado ao ferro e alumínio (PINA), representa em grande parte os íons de ortofosfatos de origem antrópica adsorvidos sobre os hidróxidos de ferro e alumínio, com os quais formam complexos (22). Esta variou de 83,8 a 104,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ no método de Williams, constituindo aproximadamente 19% a 22% do estoque do fósforo total. No método de Golterman, esta fase variou entre 204,55 a 284,78 $\mu\text{g g}^{-1}$, representando 58% a 75% do fósforo total. Os valores encontrados nas diferentes frações de fósforo pelos métodos estão de acordo com os obtidos por Pardo (23), o qual efetuou uma avaliação de métodos e técnicas de determinação de ortofosfatos. Um fato a

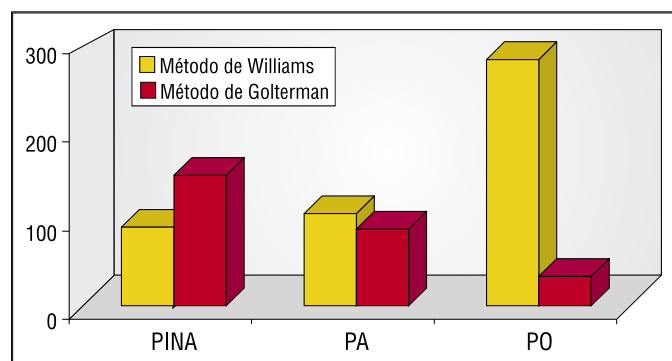


Figura 3. Distribuição das frações de fósforo nos métodos de Williams e no de Golterman

considerar é que o somatório das frações obtidas nos dois métodos de determinação, apresentou valores superiores aos obtidos no fósforo total. Este fato foi também detectado por Cavalcante (11), que propôs uma modificação no método original de Williams (7), aumentando a força do ácido com intuito de obter uma maior participação desta fase nas diferentes determinações.

Avaliação estatística dos dados

Teste de Kruskal-Wallis (estatística não-paramétrica): A Tabela 3, registra os resultados do teste de Kruskal-Wallis (13), com dados tabelados (χ^2) e calculado (H). Pode-se afirmar com 95% de certeza que existe diferença na concentração de ortofosfatos entre os dois tipos de extração seqüencial e que há uma interação dos efeitos entre os tipos de extração seqüencial e os métodos utilizados sobre as concentrações dos ortofosfatos.

Conclusões

De acordo com os resultados para os parâmetros físico-químicos da água, conclui-se que o ambiente analisado encontra-se em condições susceptíveis para o processo de trocas de nutrientes (especialmente o fósforo) na interface água/sedimento. A partir dos testes efetuados, observa-se que a utilização de volumes de EDTA (0,1 mol.L⁻¹) superiores

Tabela 2. Concentrações das frações de fósforo nos sedimentos, obtidas nos diferentes procedimentos de extração

	Fração 1		Fração 2		Fração 3		Fração 4		Média (X)	
	W	G	W	G	W	G	W	G	W	G
	PINA	83.8	243.1	76.2	204.5	92.5	254.5	104.1	284.8	89.15
PA	101.7	98.5	102.4	86.7	110.8	80.1	105.4	81.95	105.1	86.8
PO	268.8	30.3	269.9	35.0	283.3	34.0	290.6	37.5	278.1	34.2
Σ frações	454.3	371.8	448.4	326.3	486.6	368.6	500.1	404.3	472.3	367.7

Obs: Concentração de P= $\mu\text{g P.g}^{-1}$ de sedimento / W: Williams, G: Golterman

Tabela 3. Análise estatística dos dados (teste não paramétrico- Kruskal-Wallis)

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	H	$\chi^2_{\text{crítico}}$	Nível de significância
células	2.635,5	7	-	-	-	-
Fator A (método)	210,1	1	88,0	2,38	3,84	P > 0,05
Fator B (frações de P)	1.566,3	3	88,0	17,80	7,81	P < 0,05
A x B	859,1	3	88,0	9,76	7,81	P < 0,05

SQ: Soma dos quadrados QM: Quadrado médio GL: grau de liberdade H: Teste de Kruskal- Wallis

a 5mL, ocasiona interferências na determinação colorimétrica dos ortofosfato. Para melhor determinação dos ortofosfatos pelo método do molibdato, é necessário um prévio aquecimento das amostras, uma vez que este procedimento diminui as interferências apresentadas pelo EDTA. No método de Golterman, os extratores utilizados como o EDTA, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_2$ são fortes interferentes na determinação dos ortofosfatos, conduzindo a uma subestimação do PO. Sobre a influência do tempo de agitação na concentração dos ortofosfatos, conclui-se que os dois tempos propostos por Golterman (17 e 24 horas) não apresentam diferenças significativas que venham influenciar na determinação dos mesmos. Dentre os métodos de determinação do fósforo total, constatou-se que o proposto por Andersen, por apresentar menor variabilidade, fornece valores mais consistentes em relação ao método de Williams. A partir da análise estatística, pode-se admitir que existem diferenças nas concentrações de ortofosfato nos dois tipos de extração seqüencial e que há interação dos efeitos entre os tipos de extração seqüencial e os métodos utilizados, sobre a concentração dos ortofosfatos. A distribuição das diferentes frações de fósforo em sedimento é dependente do procedimento de fracionamento aplicado. A falta de certificados que contenham as várias fases do fósforo, constitui condição indispensável na consolidação de um método de extração seqüencial do fósforo. Na avaliação dos procedimentos de extração, constatou-se que o método de Williams é simples e prático, com uma rotina relativamente fácil para se utilizar em trabalhos de fracionamento do fósforo. Aspectos como a falta de praticidade e o complicado preparo das soluções são alguns dos fatores que tornam o método de Golterman inviável para a utilização em análises químicas de rotina. O conjunto de determinações nos dois métodos, mostra níveis de fósforo relativamente elevados, indicando um estoque importante deste nutriente no sedimento, passível de ser liberado para a fase aquosa e aumentar o processo de eutrofização no meio estudado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, a CVRD - São Luís-MA, Departamento de Tecnologia Química, Laboratório de Hidrobiologia e Coordenação de Pós-Graduação em Química da UFMA.

Referências

- Carvalho AR, Schlittler FHM, Tornisielo VL. *Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos e químicos da água*. **Química Nova** 5(23), p. 618-622, 2000.
- Brephol D. *Fósforo: Intercâmbio entre a água e o sedimento de uma enseada rasa estuarina com aporte antrópico no estuário da Lagoa dos Patos (RS-Brasil)*. **Dissertação de Mestrado**; 1v, 117 p., Fundação Universidade do Rio Grande (RS), 2000.
- Forstner U. *Contaminated sediments lectures notes in earth sciences*. nº21, Springer-Verlag, Berlin, 157 p., 1989.
- Esteves FA. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro, Ed. Interciência-Finep 575 p., 1988.
- Golterman HL & Groot CJ. *Sequential fractionation of sediment phosphate*. **Hidrobiologia**, 192, p.143-148, 1990.
- Lopez P. *Sedimentary phosphorus dynamics in epicontinental systems: literature review*. **A Ecologia Aquática**. v.10, 36, p.113-125, 1991.
- Williams JDH, Jaquet JM, Thomas RL. *Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Eire*. **Journal of Fishers Research Board Canadian**, v.33, p. 413- 429, 1976.
- Golterman HL. *Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods*. **Hidrobiologia**, 335, p. 87-95, 1996.
- LABOHIDRO- Laboratório de Hidrobiologia da Universidade Federal do Maranhão *Relatório Técnico: Diagnóstico Ambiental do estuário do Rio Bacanga, Ilha de São Luís-MA*, (1998).
- Andersen JM. *In ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments*. **Wat. Res.**, 10, p.329-331, 1976.
- Cavalcante PRS. *Etude sur la mobilisation de phosphore, des formes et azotées et de quelques métaux associés dans les vases eutrophes: Expérimentation sur les vases de l'Erdre "in situ" et en laboratoire*. **Tese de Doutorado**. Université de Nantes, 187 p., 1995.
- Murphy I. & Riley SP. *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. **Analytica Chimica Acta**. v. 27, p. 31-36, 1962.
- ZAR JH. *Biostatistical analysis*. Prentice-Hall, Inc. 2rd. Englewood Cliffs. New Jersey, 718 p., 1984.
- Sundby B. *Bioavailability, physical, chemical and biological interations. In: Sediment-water exchange processes*. Edited by Serry, L.; Landrum, P.F.; Bregman, H. L.; Benson, W. H., Florida, Lewis Publishers, p. 143-153, 1992.
- Fox I, Malati MA, Perry R, (1989). *The adsorption and release of phosphate from sediments of a river receiving sewage effluent*. **Wat. Res.**, v. 23, nº 6, p. 725 - 732.
- Silva IS. *Acúmulo e Potencial de Mobilidade de Metais Pesados e Nutrientes em Sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros, SP (Reservatório Billings, Pirapora, Região e Barra Bonita)*. São Paulo, SP, 1v., 181p., 2000. Landim EFV. *Formas de fósforo em sedimentos da região costeira do Amapá, plataforma continental Amazônica*. Rio de Janeiro - RJ. **Dissertação de Mestrado**, 1v., 59p., 2000.
- Sousa MFL. & Mayr LM. (1994). *Nitrogen, phosphorus and granulometric characterization in nershoré sediments of Guanabara Bay: Tentative application of solid phase diagenetic model*. **Neritica**. Curitiba, v. 8, p. 109-115.
- Aragon GT. *Distribuição espacial de nutrientes e metais pesados em sedimentos e águas superficiais em um ecossistema de manguezal*. **Acta Limnol. Brasil**. 1: p. 365-385, (1986).
- Ladim EFCV. *Formas de fósforo em sedimentos da região costeira do Amapá, Plataforma Continental Amazônica*. Rio de Janeiro - RJ, **Dissertação de Mestrado**. 1v., 59p. 2000.
- Pardo P, López-Sánchez JF, Rauret G. *Characterisation validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments*. **Analytical Chimica Acta**. 376. p. 183-195, 1998.
- Span D. (1990). *Evolution du phosphore dans léau interstitielle et dans les sediments. Evolution de la pollution métallique*. Rapp. Comm. Int. prot. Eaux Lémancontre pollut., Campagne 1989, p. 115-135.
- Gachter R, Meyer JS, Mares A. *Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lakes sediments*. **Limnol. Oceanogr.**, 33, p. 1542-1558, 1998.