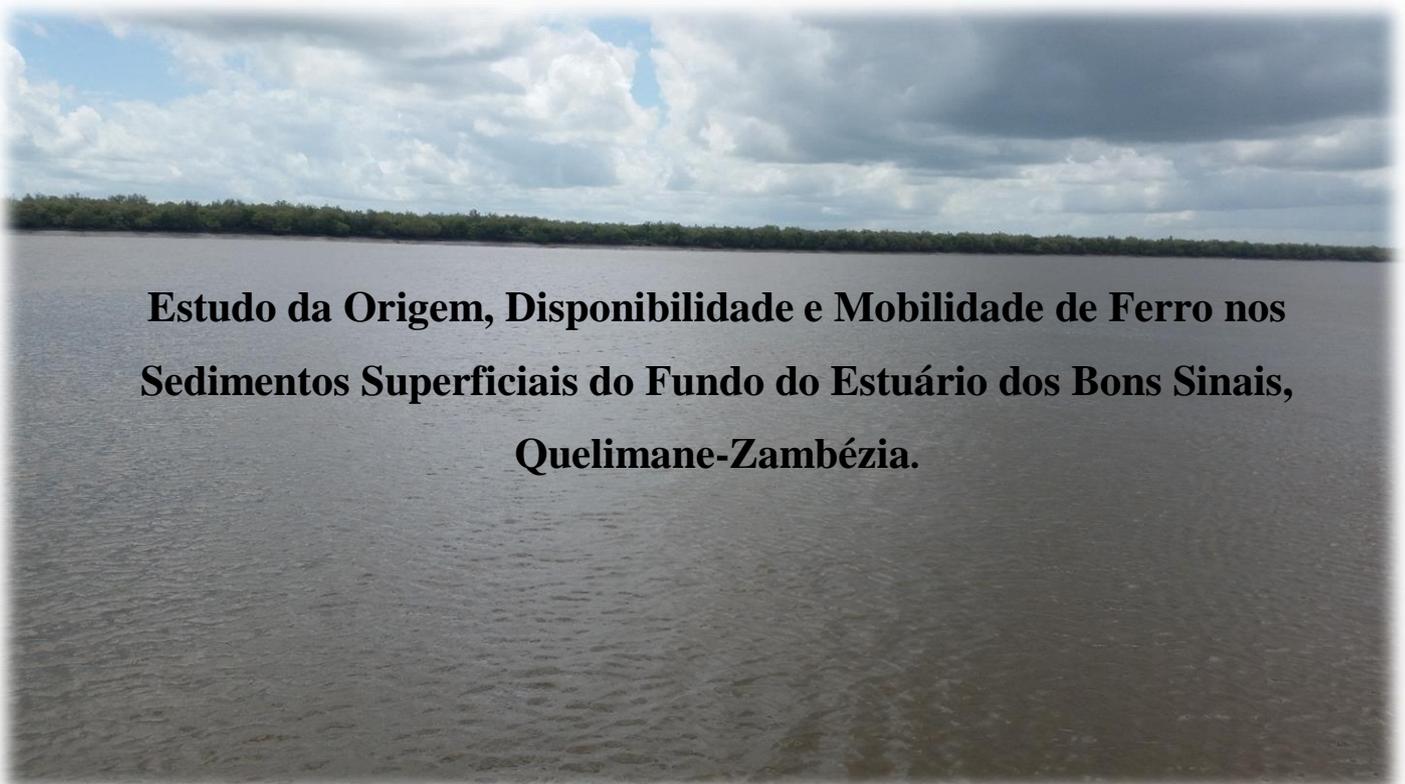




**UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE**

ESCOLA SUPERIOR DE CIÊNCIAS MARINHAS E COSTEIRAS

Monografia para a Obtenção do Grau de Licenciatura em Geologia Marinha



**Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos
Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais,
Quelimane-Zambézia.**

Autor:

Raimundo da Silva Loieque

Quelimane, Outubro de 2018



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE

ESCOLA SUPERIOR DE CIÊNCIAS MARINHAS E COSTEIRAS

Monografia para a Obtenção do Grau de Licenciatura em Geologia Marinha

**Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos
Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais,
Quelimane-Zambézia.**

Autor:

Raimundo da Silva Loieque

Supervisora:

dr^a. Carlota Alves Emílio

Quelimane, Outubro 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

Aos meus pais: **Abílio Loieque** (Em memória) e **Rita Abacar**.

Às minhas irmãs: **Flora Atija e Inocência da Rita Loieque**.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a DEUS que sempre tem iluminado o meu caminho e me acompanhado durante todos os momentos fáceis e difíceis da vida.

Agradeço imenso à dra Carlota Alves Emílio pela supervisão, excelentes sugestões durante a realização deste trabalho, pela generosidade e paciência que palavras me faltam para dizer o meu muito obrigado.

A todos os docentes e funcionários da ESCMC, especialmente o dr. Noca Furaca e Sr. Máquina pela ajuda indispensável durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Investigação Agrária de Moçambique - Centro Zonal Nordeste pela disponibilidade de estágio para a análise completa das amostras, particularmente aos funcionários do Departamento de Investigação - Laboratório de Análises de Solos e Plantas em especial ao Eng.º Fijamo Geraldo Lourenço e Ph.D Momade Mamudo Ibraimo pelas críticas sábias durante a realização do estágio. À colega de estágio Atija António (UP) pela ajuda indispensável durante as práticas laboratoriais.

A todos os meus colegas pelo apoio, convivência, amizade e irmandade durante os anos de faculdade, em especial o Gulamo Bonga, Germano Francisco, Lourindo Basílio, Quembo Samuel, Chale Aníbal, Manito Germano, Nordino Raimundo, Vicente Brás, Domingos João, Fernando Cachepe, Agostinho Campira (UP), Marla Pestana, Alberto Roda, Nelson Psico, Nelson Sufiante, Agostinho da Silva, Mércia João, Edson Muianga, Camacho Melo e outros.

À minha mãe, minhas irmãs, minha namorada Natércia Sirage e meus amigos Adérito Abudo, António Puita, Adamugy Abdurremane, Albertina Muganharia, Abiba Valentim, Aiuba Jamal, Nuno Magonzana, Demétrio Portugal e Piedoso Martins vai um agradecimento muito especial pelo acompanhamento e apoio moral durante a minha formação.

A todos os que directa ou indirectamente contribuíram nesta minha caminhada.

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, **Raimundo da Silva Loieque**, declaro por minha honra que o presente trabalho de licenciatura foi elaborado por mim com base nos recursos referenciados ao longo do texto, sob orientações da minha supervisora Carlota Alves Emílio, e que nunca foi apresentado em qualquer outra universidade para obtenção de nenhum grau académico.

Assinatura

(Raimundo da Silva Loieque)

Quelimane, 2018

RESUMO

Este trabalho objectivou-se em analisar a origem, disponibilidade e mobilidade de ferro nos sedimentos do Estuário dos Bons Sinais. Para o efeito, foram colectadas e analisadas amostras de sedimentos superficiais de fundo de cinco (5) transectos localizados ao longo do trecho do estuário. As análises envolveram as determinações dos parâmetros físico-químicos (textura, pH e matéria orgânica), de ferro total (Fe_2O_3) e ferro disponível (Fe) nas amostras. As determinações de ferro total (Fe_2O_3) e ferro disponível (Fe) foram feitas pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular a partir dos métodos de digestão por Ataque Sulfúrico e extracção por Mehlich-1, respectivamente. O controlo da exactidão dos métodos foi feito usando-se material de referência e a precisão por meio da repetibilidade das medidas. Os resultados obtidos dos parâmetros físico-químicos evidenciaram os sedimentos do ambiente como sendo de predominância textural argilosa, alcalinos e minerais. A precisão e exactidão obtidas das determinações de Fe_2O_3 e Fe demonstraram resultados satisfatórios. Os resultados obtidos de ferro tiveram uma variação espacial significativa, com concentração de 2,55 à 9,9 dag.Kg⁻¹ para Fe_2O_3 , típica do ambiente em estudo e 2307 à 5064 mg.Kg⁻¹ para Fe, esta última abaixo de efeitos tóxicos para a maioria dos organismos vivos expostos nos sedimentos e tendo sido constatado baixa mobilidade do mesmo na maioria dos transectos da área estudada.

Palavras-chaves: Estuário dos Bons Sinais, sedimento, metais pesados e parâmetros físico-químicos.

ABSTRACT

This work aimed to analyze the origin, availability and mobility of iron in the sediments of the Bons Sinais Estuary. For this purpose, samples of bottom surface sediments of five (5) transects located along the estuary were collected and analyzed. The analyzes involved the determinations of the physical-chemical parameters (texture, pH and organic matter), total iron (Fe_2O_3) and available iron (Fe) in the samples. The determination of total iron (Fe_2O_3) and available iron (Fe) were made by the molecular absorption spectrophotometry technique from the Sulfuric Attack digestion and Mehlich-1 extraction methods, respectively. Control of the accuracy of the methods was done using reference material and accuracy by means of the repeatability of the measurements. Results obtained from the physicochemical parameters evidenced the sediments of the environment as being predominantly clayey, alkaline and mineral. The accuracy and precision obtained from Fe_2O_3 and Fe measurements showed satisfactory results. The results obtained of iron had a significant spatial variation, with concentration of 2.55 to 9.9 dag.Kg^{-1} for Fe_2O_3 , typical of the study environment and 2307 to 5064 mg.Kg^{-1} for Fe, the latter below toxic effects for most of the living organisms exposed in the sediments and having been found low mobility of the same in most of the transects of the studied area

Keywords: Bons Sinais Estuary, bottom, heavy metals, physical-chemical parameters.

GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| Abreviatura e sigla | Significado |
|----------------------|--|
| Abs. | Absorbância |
| ASTM | Sociedade Americana de Testes e Materiais |
| AG | Areia grossa |
| AF | Areia fina |
| Ar | Argila |
| EAM | Espectrometria de Absorção Molecular |
| ESCMC | Escola Superior de Ciências Marinhas e Costeiras |
| UEM | Universidade Eduardo Mondlane |
| UP | Universidade Pedagógica |
| CTD | Conductivity, temperature and depht |
| dag.Kg ⁻¹ | Dacagrama por quilograma |
| e | Precisão da balança analítica |
| Er | Erro relativo |
| GPS | Sistema de Posicionamento Global |
| IC | Intervalo de confiança |
| ISSS | Sociedade Internacional de Ciências de Solo |
| IIAM | Instituto de Investigação Agrária de Moçambique |
| Km ² | Quilómetros quadrados |
| Ppm | Partes por milhão |
| mg/L | Miligrama por litro |
| mL | Mililitros |
| MEC | Midpoint Effect Concentration |
| MO | Matéria orgânica |
| MR | Material de referência |
| mg.Kg ⁻¹ | Miligramas por quilograma |
| nm | Nanometro |
| P _i | Ponto de amostragem (Onde i=1,2,3,4...,18) |
| PEC | Probable Effect Concentrations |
| pH | Potencial Hidrogeniónico |
| s | Desvio padrão |
| Si | Silte |

| | |
|-----------|--|
| T_i | Transecto amostral (onde: $i = 1,2,3,4$ e 5) |
| TEC | Threshold Effect Concentration |
| UV/Vis | Ultravioleta/Visível |
| %R | Percentagem de recuperação |
| %RSD | Percentagem do desvio padrão relativo |
| \bar{x} | Média dos teores experimentais |
| λ | Comprimento de Onda |
| μ | Teor médio certificado do elemento no material de referência |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Localização da área de estudo..... | 10 |
| Figura 2: Fluxograma dos passos empregados na amostragem de sedimentos e procedimentos laboratoriais..... | 11 |
| Figura 3: Coleta de amostras de sedimentos..... | 14 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Concentração de ferro em solos e sedimentos em ambientes costeiros pouco explorados do Mundo..... | 4 |
| Tabela 2: Teores médios de Ferro analisados em extracto de Ataque Sulfúrico dos solos sedimentos da Província da Zambézia..... | 4 |
| Tabela 3: Sistemas de classificação do tamanho das partículas (Norma ASTM e ISSS) | 5 |
| Tabela 4: Taxonomia de solos e sedimentos conforme seu pH (Norma ASTM). | 6 |
| Tabela 5: Valores de referência de ferro disponível em sedimentos estabelecidos pela USEPA, 2010 | 8 |
| Tabela 6: Composição dos elementos determinados no material de referência* | 15 |
| Tabela 7: Composição granulométrica e classificação textural de sedimentos da área em estudo (Norma ISSS)..... | 20 |
| Tabela 8: Valores de pH e teores de matéria orgânica encontrados nas amostras de sedimentos. ... | 20 |
| Tabela 9: Teores de Fe ₂ O ₃ em dag.Kg-1 (peso seco) encontrados nas amostras de sedimentos. ... | 21 |
| Tabela 10: Teores de Fe em mg.Kg-1 (peso seco) encontrados nas amostras de sedimentos..... | 21 |
| Tabela 11: Resultados das determinações do material de referência | 22 |
| Tabela 12: Erros relativos (Er) e percentagens de recuperação (%R) de Fe ₂ O ₃ e Fe. | 22 |

LISTA DE ANEXOS E APÊNDICE

| | |
|--|------|
| Anexo A: Preparação dos reagentes e soluções usadas | A-1 |
| Anexo B: Amostragem de sedimentos | A-3 |
| Anexo C: Preparação das amostras, análises físicas e químicas..... | A-4 |
| Anexo D: Fórmulas usadas nos cálculos estatísticos. | A-9 |
| Apendice A: Ilustrações de procedimentos laboratoriais | A-10 |

INDÍCE

| | |
|---|------|
| DEDICATÓRIA..... | i |
| AGRADECIMENTOS | ii |
| DECLARAÇÃO DE HONRA | iii |
| RESUMO | iv |
| GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E SIGLAS | vi |
| LISTA DE FIGURAS..... | viii |
| LISTA DE TABELAS..... | ix |
| LISTA DE ANEXOS E APÊNDICE | x |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1.Introdução | 1 |
| 1.4. Objectivos | 2 |
| 1.4.1. Geral..... | 2 |
| 1.4.1. Específicos | 2 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1. Dinâmica de ambientes estuarinos | 3 |
| 2.2. Metais pesados nos sistemas aquáticos | 3 |
| 2.2.3. Mobilidade dos Metais nos Sedimentos..... | 4 |
| 2.2.4. Factores de Remobilização de Metais para a Água | 6 |
| 2.2.5. Ferro | 6 |
| 2.2.6. Ferro nos sedimentos | 7 |
| 2.3. Valores de referência de metais pesados ambientalmente disponíveis | 7 |
| 2.4. Técnicas analíticas..... | 8 |
| 2.4.1. Espectrofotometria de absorção Ultravioleta-Visível..... | 8 |
| 2.4.2. Validação de Metodologia Analítica | 8 |
| 3.METODOLOGIA..... | 10 |
| 3.1. Enquadramento geográfico da área em estudo | 10 |
| 3.2. Características geológicas, solos e hidrografia | 10 |

| | |
|---|----|
| 3.3. Métodos | 11 |
| 3.3.1. Materiais, equipamentos, reagentes e soluções usados | 12 |
| 3.3.2. Amostragem de sedimento de superfície do fundo | 14 |
| 3.4.3. Procedimentos laboratorias | 15 |
| 4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS | 20 |
| 4.1. Determinações de parâmetros físico-químicos | 20 |
| 4.2. Determinações de ferro nos sedimentos em estudo..... | 21 |
| 4.3. Resultados das determinações do material de referência | 22 |
| 4.4. Erros relativos e percentagens de recuperação das determinações de Fe ₂ O ₃ e Fe | 22 |
| 5. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS | 23 |
| 5.1. Determinação de parâmetros físico-químicos..... | 23 |
| 6.1. Determinação de ferro total (Fe ₂ O ₃) e a origem no ambiente..... | 23 |
| 6.3. Ferro disponível (Fe) e a mobilidade no ambiente..... | 24 |
| 6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES | 25 |
| 6.1. Conclusão..... | 25 |
| 6.2. Recomendações..... | 25 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 26 |

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

1. INTRODUÇÃO

1.1.Introdução

Ambientes estuarinos possuem por um lado convecção com o mar por outro recebem aportes fluviais. Neste cenário, a mistura das águas doces continentais e salinas marinhas promove o processo de floculação permitindo a deposição de sedimentos finos e, com eles, os metais e metaloides (Day *et al.*, 1989; Berno, 2010).

Os metais pesados em sedimentos marinhos e costeiros podem ter origem natural ou antropogénica, em rios e estuários não poluídos a concentração desses elementos reflecte a abundância das rochas constituintes da área. São fontes de poluição quando suas concentrações excedem aquelas naturais pela contribuição proveniente das actividades antropogénica (Souza *et al.*, 2014). Alguns metais pesados como o ferro são considerados essenciais do ponto de vista biológico. Entretanto podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes de sedimentos e água (Guilherme *et al.*, 2005; Oliveira, 2009; Pessoa, 2011).

Parte de metais pesados temporariamente imobilizados nos sedimentos de sistemas aquáticos pode ser liberada para a coluna de água quando alteradas algumas de suas condições ambientais tais como o pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes orgânicos (Lemes, 2001; Baird, 2002; Guilherme *et al.*, 2005; Cotta *et al.*, 2006; Bevilacqua *et al.*, 2009; Ferreira *et al.*, 2010).

Segundo Rodriguez (2007), a amostragem de sedimentos da camada superficial de estuários indica a distribuição horizontal dos metais considerando uma deposição mais recente. Para a determinação de metais pesados em sedimentos são encontrados na literatura inúmeros procedimentos para tratamento de amostras, dentre eles os mais empregados são os que utilizam os métodos espectroscópicos e a voltametria (Ferreira, 2001).

Deste modo, o presente trabalho tem como finalidade quantificar a distribuição horizontal de diferentes fracções de ferro nos sedimentos do Estuário dos Bons Sinais localizados a montante dos Rios Licuari e Cuácia à confluência do Bairro dos Pescadores empregando-se métodos espectroscópicos. Este estudo irá contribuir na compreensão da interação ferro-sedimento no ambiente em estudo permitindo que se faça uma estimativa do seu impacto no ambiente em estudo, e poderá servir como referência para quantificação de metais pesados nos sedimentos do Estuário dos Bons Sinais

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

1.4. Objectivos

1.4.1. Geral

- Estudar a origem, disponibilidade e mobilidade de ferro nos sedimentos superficiais do fundo do Estuário dos Bons Sinais

1.4.1. Específicos

- Determinar os parâmetros físico-químicos (textura, pH e matéria orgânica);
- Determinar a concentração total e disponível de ferro nos sedimentos;
- Caracterizar, com base no teor total de ferro, a origem de ferro nos sedimentos;
- Relacionar os parâmetros físico-químicos com o ferro disponível nos sedimentos;

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dinâmica de ambientes estuarinos

Os estuários podem apresentar várias definições, de acordo com diversos pontos de vista, podendo-se enfatizar aspectos físicos, químicos ou biológicos (Garlipp, 2006; Lima, 2007). Para eles a definição mais satisfatória poderia ser obtida com uma adaptação clássica definição de Pritchard (1976), onde os estuários são definidos como corpos de água costeiros semifechados com uma livre ligação com o oceano aberto, estendendo-se rio acima até o limite da influência da maré, sendo que no seu interior a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental.

Do ponto de vista geológico, os estuários funcionam como armadilhas de sedimentos fluviais e marinhos. A função natural deste ambiente é actuar como filtro, retendo os sedimentos grossos e ejetando parcialmente os sedimentos finos. A maior quantidade de sedimentos que chega nos estuários é trazida pelos rios, e este volume depende, diretamente, da extensão e das características climáticas da bacia hidrográfica. Além da descarga fluvial, os outros agentes de controlo dos processos sedimentológicos são as correntes de maré e a acção das ondas (Lima, 2007).

Os modelos de fácies sedimentar estuarina existente na literatura subdivide o estuário em três zonas, sendo elas (Lima, 2007):

- *Zona externa* – de domínio marinho, com acção das ondas junto a boca, alta energia das correntes de maré e a baixa atuação da corrente fluvial, ocorrendo a deposição de fácies de sedimentos de granulação grossa.
- *Zona central* – onde há a atenuação da energia total (rio, ondas e maré), de montante e jusante para a porção central do estuário, sendo depositados fácies de sedimentos mais finos. Nesta área podem ser encontrados sedimentos de origem fluvial e marinho;
- *Zona interna* – de domínio fluvial, onde se observa uma região de energia mínima da acção das marés para montante, com textura sedimentar novamente grossa.

2.2. Metais pesados nos sistemas aquáticos

Em termos geoquímicos, metais pesados são incluídos em uma classe conhecida como elementos-traço, os quais formam menos que 1% dos constituintes terrestres. Ocorrem como impurezas de muitos cristais de minerais primários em rochas ígneas. Em rochas sedimentares os elementos-traço ocorrem absorvidos aos minerais secundários, os quais são produtos do intemperismo (Ferreira,

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

2001). Os elementos-traço estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente. Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de elementos-traço nos sistemas aquáticos são o intemperismo de rochas e a lixiviação do solo, enquanto as fontes antropogénicas estão associadas, principalmente, a actividades de mineração (carvão e jazidas minerais), industriais e a geração de efluentes municipais (Guilherme *et al.*, 2005).

Para se determinar a extensão da poluição em sistemas aquáticos através da carga de metais pesados contidos nos sedimentos é preciso conhecer os níveis naturais destas substâncias (Salomone & Föstner, 1984). As tabelas 1 e 2 fornecem exemplos da concentração natural de ferro determinados em localidades pouco exploradas do Mundo e nos solos e sedimentos da Província da Zambézia.

Tabela 1: Concentração de ferro em solos e sedimentos em ambientes costeiros pouco explorados do Mundo.

| Metal (em dag.Kg ⁻¹) | Lodos e Argilas | Sedimentos Lacustres | Solos |
|----------------------------------|-----------------|----------------------|-------|
| Ferro | 4,72 | 4,34 | 3,2 |

Fonte: Salomone & Föstner, 1984.

Tabela 2: Teores médios de Ferro analisados em extracto de Ataque Sulfúrico dos solos sedimentos da Província da Zambézia

| <u>Fe₂O₃ em dag.Kg⁻¹ de peso seco</u> | | | | | | | |
|--|------|------|-------|------|------|------|-------|
| P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 | P7 | P8 |
| 1,55 | 2,18 | 6,53 | 0,185 | 4,55 | 5,36 | 11,6 | 32,57 |

P1- Dunas costeiras. **P2-** Sedimentos arenosos. **P3** - Sedimentos de origem fluvio-marinha. **P4** - Coberturas arenosas eólicas. **P7** - solos de coluviões: granito e gnaisse. **P8-** Soco pré-câmbrico: gnaisse. Fonte: Ibraimo (2004).

2.2.3. Mobilidade dos Metais nos Sedimentos

Segundo Baird (2002), os metais podem ser fixados nos sedimentos por três vias: adsorção, complexação ou precipitação.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

a) Adsorção sobre as superfícies das partículas minerais

Uma das formas de fixação dos metais em sedimentos é através da adsorção sobre as superfícies das partículas minerais como areia, silte e argila. Esse fenômeno está relacionado com o tamanho da partícula mineral, sendo observado que, com a diminuição do grão, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam. Sedimentos arenosos possuem menor capacidade de retenção de elementos químicos ao contrário dos sedimentos com granulação fina (silte e argila). O silte e a argila, por apresentarem grande área superficial em relação ao volume, têm maior capacidade de retenção dos mesmos (Lemes, 2001; Baird, 2002)

Tabela 3: Sistemas de classificação do tamanho das partículas (Norma ASTM e ISSS)

| Frações | ASTM | ATTERBERG (ISSS) |
|--------------------|----------------|------------------|
| | -----Ø mm----- | |
| Areia Muito Grossa | 2 – 1 | |
| Areia Grossa | 1 – 0,5 | 2 – 0,2 |
| Areia Média | 0,5 – 0,25 | 0,2 – 0,02 |
| Areia Fina | 0,25 – 0,1 | |
| Areia Muito Fina | 0,1 – 0,05 | |
| Silte | 0,05 – 0,002 | 0,02 – 0,002 |
| Argila | 0,002 | 0,002 |

(Φ): Phi corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento

Fonte: Embrapa (2011)

b) Complexação pela matéria orgânica

Segundo Bonai *et al.* (2009), a matéria orgânica tem boa capacidade de retenção de metais e também pode auxiliar na remoção destes metais em ambientes contaminados.

A complexação de metais pela matéria orgânica é uma das vias de incorporação destas espécies em sedimentos. Conforme Baird (2002), a matéria orgânica tem uma grande afinidade pelos cátions de metais, extraíndo-os do compartimento aquático por meio de processos de troca iônica. Este processo de complexação ocorre, em grande parte, por meio da formação de complexos com os íons metálicos devido à interação destes com os grupos – COOH dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes nas substâncias orgânicas.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

2.2.4. Factores de Remobilização de Metais para a Água

Além da capacidade de acumular elementos-traço, os sedimentos actuam como fontes de nutrientes e contaminantes que podem ser liberados para a coluna de água por processos tais como difusão, ressuspensão, dragagem, alterações de pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes orgânicos (Lemes, 2001; Baird, 2002; Guilherme *et al.*, 2005; Cotta *et al.*, 2006; Bevilacqua *et al.*, 2009; Ferreira *et al.*, 2010).

a) pH

O pH é uma variável que reflecte o estado termodinâmico dos sistemas ácido-base presentes nos ambientes aquáticos. O aumento da acidez da coluna de água pode provocar a remobilização dos metais para a água. Com a queda do pH, pode ocorrer uma solubilização dos carbonatos e hidróxidos, que modifica o processo de dessorção de cátions metálicos devido à competição com os íons H⁺ (Lemes, 2001; Baird, 2002; Guilherme *et al.*, 2005; Cotta *et al.*, 2006; Bevilacqua *et al.*, 2009; Ferreira *et al.*, 2010).

Tabela 4: Taxonomia de solos e sedimentos conforme seu pH (Norma ASTM).

| | | | | | | | | |
|-------------|-----------|----------|-----------|-----------|--------------|-----------|---------|-------------|
| 4,5 – 5 | 5,1 – 5,5 | 5,6 – 6 | 6,1 – 6,5 | 6,6 – 7,3 | 7,4 – 7,8 | 7,9 – 8,4 | 8,5 – 9 | >9 |
| Muito Forte | Forte | Moderada | Leve | Neutro | Leve | Moderada | Forte | Muito Forte |
| Acidez | | | | Neutro | Alcalinidade | | | |

Fonte: USDA (2011).

2.2.5. Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, com 5% de peso total. É um elemento essencial para todos os organismos, estimando-se a necessidade mínima diária de 10 à 50 mg, dependendo da idade, sexo, *status* fisiológico e disponibilidade do mesmo. A falta de ferro pode provocar doenças no ser humano, por exemplo anemias, no entanto em doses elevadas torna-se tóxico. A dose letal média de ferro é de 200 a 250 mg.Kg⁻¹ de peso, levando a necrose hemorrágica de áreas da mucosa do estômago. Actualmente os seus principais usos são no aço, na construção civil, na indústria de transportes, etc. (Garlipp, 2006).

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

2.2.6. Ferro nos sedimentos

O ferro presente na forma de óxidos e hidróxidos representa um importante componente das rochas e solos, totalizando aproximadamente 2,1 % do peso dos sedimentos oxidados transportados para ambientes lacustres e marinhos em uma escala global. Os teores elevados de ferro são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas como os argilitos e os xistos (Garlipp, 2006).

Uma pequena parte do ferro ocorre na forma elementar (Fe^0), mas a maior parte de ferro ocorre na forma combinada com o oxigênio, silício e enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. As formas químicas principais do ferro na crosta terrestre são: a hematita, chamada de minério de ferro vermelho (Fe_2O_3), magnetita ou minério de ferro magnético (Fe_3O_4), siderita ou minério de ferro espático (FeCO_3) e na forma de pirita (FeS_2), além de outras formas minerais. As fontes antrópicas de ferro são inúmeras como as indústrias de aço, ligas em geral, soldas, magnéticos, transformadores elétricos, catálise de amônia, fabricação de máquinas, trilhos, atividades de mineração entre outras. Outra forma de adicionar ferro ao meio ambiente é o uso de lodo de esgoto, disposição de resíduos sólidos sobre superfícies e o uso excessivo de fertilizantes (Rodrigues *et al.*, 2008).

A superfície de óxidos de ferro em ambientes naturais apresenta aspectos químicos importantes, influenciando a coagulação e floculação, além de afectar as taxas de sedimentação e as interações com outras partículas. Esses processos dependentes da superfície são influenciados pela habilidade que os óxidos de ferro têm de adsorver uma grande variedade de íons metálicos, aniões inorgânicos, e compostos orgânicos (Garlipp, 2006; Rodrigues *et al.*, 2008; Peres, 2012).

2.3. Valores de referência de metais pesados ambientalmente disponíveis

São ferramentas científicas que sintetizam informações a respeito das relações entre concentrações de metais pesados disponíveis nos sedimentos e qualquer efeito adverso resultante da exposição a estes metais (Schnitzler, 2008).

Países como os Estados Unidos, Canadá, Austrália, e muitos outros, possuem seus programas para avaliação de sedimentos contaminados. Desse modo, esses países têm estabelecido diversos valores orientadores em sedimentos de águas doces (ex. lagos), de ecossistemas marinhos, estuarinos, entre outros (Cavalcanti Neto *et al.*, 2012).

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Tabela 5: Valores de referência de ferro disponível em sedimentos estabelecidos pela USEPA, 2010 e CCME (2003).

| Fe mg.Kg ⁻¹ (peso seco) | | | | | | |
|------------------------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| Nível 1 | TEC | Nível 2 | MEC | Nível 3 | PEC | Nível 4 |
| ≤ | 20.000 | >≤ | 30.000 | >≤ | 40.000 | > |

Fonte: Cavalcanti Neto *et al.* (2012).

2.4. Técnicas analíticas

A quantificação dos metais pesados em matrizes de interesse ambiental pode ser efectuada através da fotometria de chama por espectrofotometria de absorção ou emissão atômica (Duarte, 2011; Oliveira, 2012) ou por meio de métodos clássicos da química analítica, como os colorimétricos e gravimétricos (Baccan *et al.*, 1979).

2.4.1. Espectrofotometria de absorção Ultravioleta-Visível

A espectrofotometria na faixa do ultravioleta e visível (Uv-Vis) baseia-se na propriedade que têm muitas espécies químicas de absorver determinados comprimentos de onda da radiação ultravioleta-visível. A fracção do espectro electromagnético compreendida entre 400 e 750 nm é denominada região do visível. Esta região é utilizada com frequência na determinação de inúmeras substâncias que formam soluções coloridas. Já a região do ultravioleta estende-se de 200 a 400 nm (Oliveira, 2012).

2.4.2. Validação de Metodologia Analítica

A validação é um processo realizado para a obtenção da credibilidade de um método analítico, para assim ser demonstrado que, nas condições em que é praticado pelo laboratório, tem as características necessárias para serem obtidos resultados com a qualidade exigida. Os parâmetros de validação são indicadores quantitativos do bom desempenho das metodologias, sendo alguns dos mais descritos na literatura: curva de calibração, linearidade, precisão e exatidão (Oliveira, 2012).

a) Curva de calibração

Em análises quantitativas, a calibração é um processo pelo qual a resposta do equipamento (sinal) se relacionada com uma concentração conhecida (padrão). Um dos parâmetros para avaliar uma calibração analítica é através do coeficiente de correlação, onde os valores deverão ser superiores à 0,995 e inferiores à 1 (Duarte, 2011).

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

b) Precisão

A precisão reflecte a proximidade dos resultados obtidos pela mesma forma, repetidas de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão, variância ou desvio padrão relativo (Skoog *et al.*, 2005; Duarte, 2011; Oliveira, 2012).

A determinação da precisão pode ser feita em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (Duarte, 2011; Oliveira, 2012).

c) Exatidão

A exatidão reflecte a proximidade entre o resultado de um ensaio e o valor de referência considerado verdadeiro ou aceito (Skoog *et al.*, 2005; Duarte, 2011; Oliveira, 2012). A avaliação da exatidão pode ser feita de várias maneiras, sendo os processos mais usuais: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação. O estudo da recuperação é considerado o método mais utilizado para avaliar a exatidão de processos analíticos (Oliveira; 2012).

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3.METODOLOGIA

3.1. Enquadramento geográfico da área em estudo

O Estuário dos Bons Sinais está localizado na Província de Zambézia, separando os distritos de Quelimane (à Norte) e Inhassunge (à Sul). Resulta da junção dos Rios Cuácua e Licuar e possui uma largura média de 2 km e cerca de 30 km de comprimento, totalizando uma área estimada em cerca de 60 km² limitada pela vegetação de floresta de mangal ao longo das margens do canal principal e secundários (Timba, 2014).

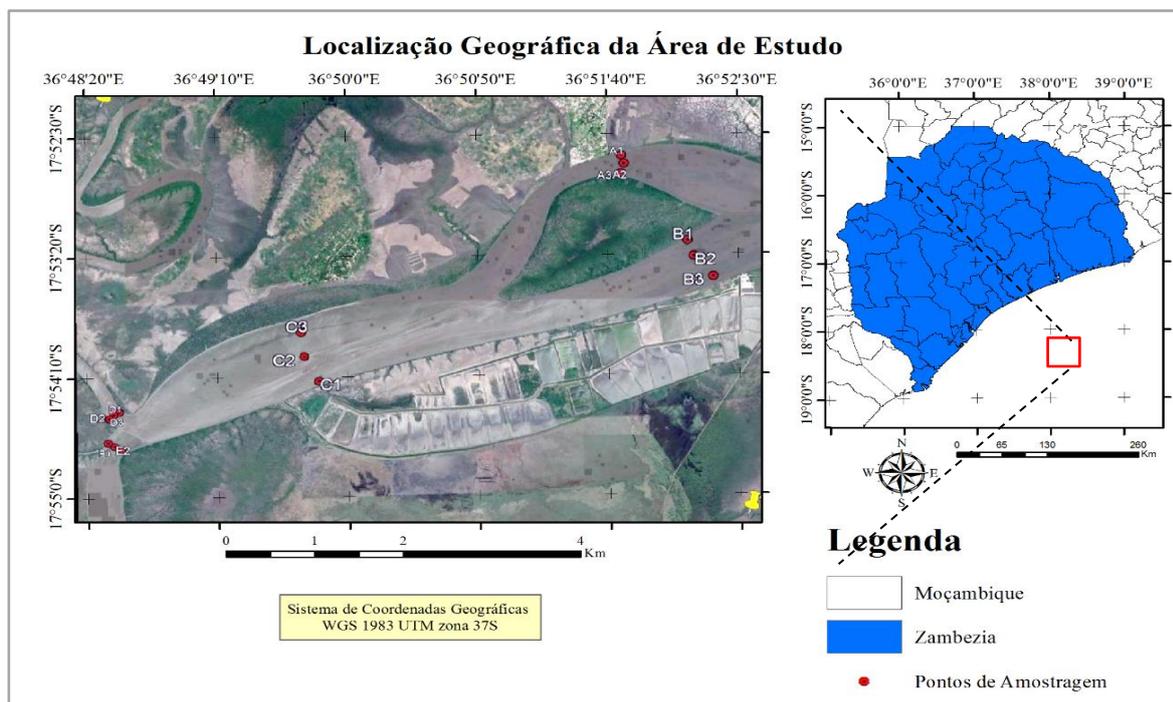


Figura 1: Localização da área de estudo

3.2. Características geológicas, solos e hidrografia

A zona de estudo encontra-se somente formações quaternárias, nomeadamente aluviões ribeirinhas e formações litorâneas (barras costeiras). A origem do material aluvial são as rochas gnáissicas e granitoides do Pré-câmbrico que se encontram mais no interior do país. O material consiste principalmente numa camada, de espessura de um até alguns metros, de argila pesada, situada em cima de areia fina que é provavelmente de origem litorânea e que contém frequentemente o mineral ilmenita (FeTiO_3) (Scholten, 1987).

A distribuição de solos encontrada na zona de Quelimane segue distribuição das unidades fisiográficas (sistemas de barras costeiras e baixas, mangais e planícies). Os solos das barras costeiras são arenosos e nos mangais encontram-se solos argilosos. Os solos da planície consistem em argila

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

pesada com propriedades de dilatação e contração, e são mal drenados. Os principais rios que drenam o distrito de Quelimane são os limítrofes Cuacua, Licuar, Mucelo, Namacurra e o estuário dos Bons Sinais (Scholten, 1987)

3.3.Métodos

De forma a atingir os objectivos traçados no trabalho, foi adoptado critério metodológico proposto por Lourenço (2012) com as seguintes etapas: revisão bibliográfica, amostragem de sedimentos e procedimentos laboratoriais. A seguir são descritos os passos empregados desde a etapa de amostragem a procedimentos laboratoriais (figura 2).

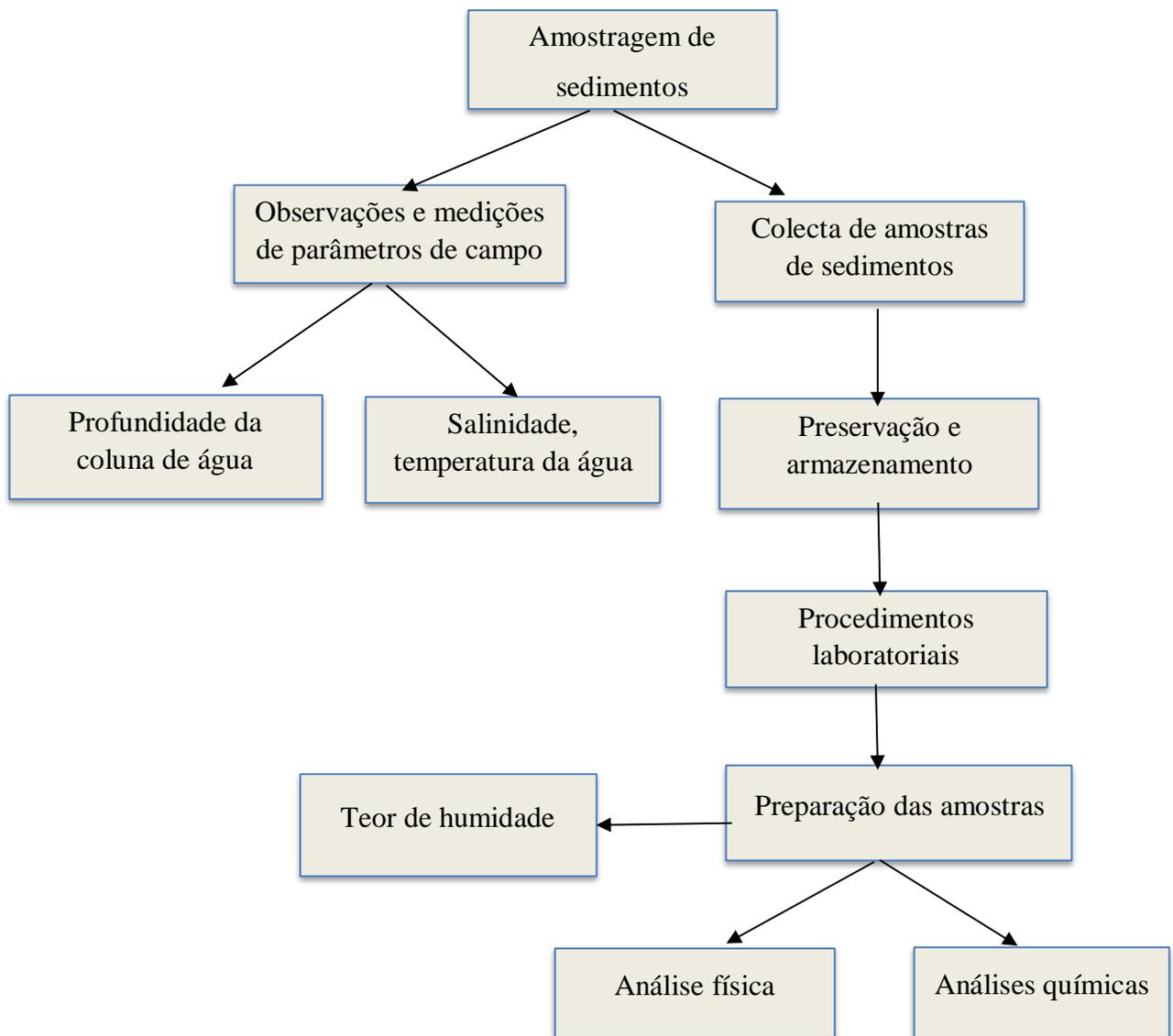


Figura 2: Fluxograma dos passos empregados na amostragem de sedimentos e procedimentos laboratoriais

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3.3.1. Materiais, equipamentos, reagentes e soluções usados

Materiais e equipamentos:

- Amostrador de fundo modelo *van-veen*
- Barco de 7m, motor 40 HP
- Sacos plásticos de polietileno
- Pipetas volumétricas e automáticas de 1, 10 e 25 mL
- Balões volumétricos de 50, 100, 250, 500, 1000, 20000 e 5000 mL
- Espátulas
- Pinça metálica
- Copos polietílenos de 30 mL
- Espátulas
- Pinça metálica;
- Magnetes; papel de filtro
- Beckers;
- Buretas de 10 e 50 mL;
- Erlenmeyers de 125 mL
- Exsiccador;
- Magnete
- Pissetas
- Tubos de ensaio 50 e 125 mL
- Cadinhos de teflon e porcelana;
- Almofariz e pestilo;
- Peneiras ($d=250mm$ $d=0,5mm$ e $d=2mm$)
- Provetas graduadas de 10, 50, 100, 1000 e 5000 mL
- CTD, GPS
- Estufa
- Capela
- Balança analítica e electrónica ($e=0,1g$; $e=0,01g$ e $e=0,0001g$)
- Dessecador
- Agitador automático
- Potenciometro *Consort*.
- Condutivímetro *Quimiis*
- Espectrofotómetros de absorção molecular *T60 UV VIS* e *Quimiis 180-2001*.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Reagentes e soluções:

- Água destilada
- Álcool à 98%
- Hexametáfosfato de sódio à 5%
- Cloreto de Potássio (KCl) à 1N
- Soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00
- Sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) à 0,05M
- Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à 0,02M
- Indicador difenilamina à 10g/L
- Ácido ortofosfórico (H_3PO_4) à 85%
- Acetato de cálcio ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$) à 5M de pH (7,1 – 7,2)
- Hidróxido de sódio (NaOH) à 30%, e à 0,025N
- Fenolftaleína à 10g/L
- Ácido acético glacial (CH_3COOH) à 100%
- Mehlich 1 - solução extratora duplo-ácida (HCl à 0.05M + H_2SO_4 à 0.0125M)
- Ácido clorídrico (HCl) à 37% e 6N
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) à 98% e 18N
- Solução de O-fenalantralina a 0,25%
- Solução tampão ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$) à 1M
- Ácido ascórbico sólido à 99%
- Solução citrato de sódio à 25%
- Solução padrão de 1000 ppm (mg/L) de Ferro
- Solução intermediária de 50 ppm (mg/L) de Ferro

O material utilizado no laboratório foi submetido ao seguinte processo de lavagem:

- Lavagem usando a água da torneira;
- Imersão durante uma noite em HCl à 1N;
- Lavagem usando a água da torneira;
- Lavagem usando água destilada;
- Após a lavagem, o material foi seco na estante e armazenou-se na vidraria para evitar contaminações ambientais.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3.3.2. Amostragem de sedimento de superfície do fundo

Os procedimentos de amostragem, acondicionamento e transporte das amostras adotados neste trabalho baseiam-se principalmente naqueles da Embrapa (2006), com algumas modificações implementadas neste trabalho.

Foram definidos cinco (5) transectos de amostragem ao longo da área em estudo, sendo calectada em cada transecto três (3) subamostras de sedimentos uma no centro e duas nas margens por pontos de secções transversais para constituir uma amostra (Figura 1). O processo de colecta de sedimentos se deu com o auxílio de uma draga de mandíbula tipo *van veen*, ancorando-se este verticalmente na coluna de água até ao fundo (Figura 3). A colecta foi realizada no estágio de maré vazante, em único período de Março de 2018, ao bordo de uma embarcação de 7m.

Para cada transecto amostral foram levantados parâmetros de campo como a profundidade, salinidade e temperatura da coluna de água usando-se instrumento oceanográfico *CTD*. Os pontos de subamostras foram georeferenciados com um GPS modelo Astro Garmin (Tabelas A-1 e A-2 do anexo B).

O material coletado foi acondicionado em sacos plásticos de polietileno etiquetados, conservado num frigorífico e encaminhado ao Laboratório de Análises de Solos e Plantas do IIAM-Centro Zonal Nordeste, na cidade de Nampula.



Figura 3: Coleta de amostras de sedimentos

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3.4.3. Procedimentos laboratorias

3.4.3.1. Preparação das amostras

Neste ponto as amostras foram divididas em duas partes, a primeira destinada à determinação do teor de humidade e a segunda a maior parte, à secagem. Para secagem, cada uma das amostras foi pesada e deixada a secar em ambiente provido de raios solares e desprovido de poeira e contaminação. Devido ao maior grau de pegajosidade das amostras durante a secagem, de tempo em tempos, foram esquetejadas e reviradas para melhor uniformização da secagem.

Depois de secas foram trituradas, crivada e posteriormente conservadas em sacos plásticos de plietilino etiquetados onde foram submetidas à análise física e químicas.

O teor de humidade foi determinado de acordo com o procedimento descrito abaixo (Embrapa, 2011):

- Pesou-se 20,00g de amostra em cadinho de peso conhecido isento a humidade;
- Transferiu-se para estufa a 105°C e deixou-se durante uma noite;
- Retirou-se e colocou-se em dessecador, esfriou-se e pesou-se com aproximação de 0,01g e determinou-se a humidade residual usando a fórmula (1).

$$Hr = \frac{m - ms}{ms} \times 100 \quad (1)$$

Hr=humidade residual em %

m= massa da amostra em g

ms = massa da amostra seca na estufa à 105°C em g

3.4.3.2. Material de referência

Para validação dos métodos analíticos usou-se o material de referência interno não certificado (um lote de solo de procedência local reservado para essa finalidade). A composição deste material para os elementos determinados é indicada na tabela abaixo.

Tabela 6: Composição dos elementos determinados no material de referência*

| Textura | | | | pH (Em H ₂ O) | MO dag.kg ⁻¹ | Fe mg.kg ⁻¹ | Fe ₂ O ₃ dag.kg ⁻¹ |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| AG | AF | Si | Ar | | | | |
| -----dag.Kg ⁻¹ ----- | | | | | | | |
| | | | | 5,87 | 0,02 | 1812 | 3,1 |

AG - Areia Grossa; **AF**- Areia Fina; **Si** – Silte; **Ar** – Argila ;....-não foi obtido

*Dados obtidos no IIAM

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3.4.3.3. Análise física

A análise física constou a de análise textural feita pelo método da pipeta, em dispersão com hexametáfosfato de sódio empregando a escala textural Atterberg (Embrapa, 2011). Desta forma, a análise textural obedeceu o seguinte procedimento:

- Pesou-se 20,00g de amostra em copo plástico, adicionou-se 100 mL de água, 10 mL de solução de hexametáfosfato de sódio à 5% e deixou-se o copo coberto em repouso durante uma noite;
- Agitou-se o conteúdo por 30 minutos transferiu-se com água desionizada para uma peneira de 250 mm de diâmetro;
- Lavou-se com jatos de água corrente e transferiu-se o conteúdo retido para latas de alumínio numerados;
- Lavou-se de novo o conteúdo a areia retida na peneira de 0,5 mm com jato forte de água, transferiu-se a fracção retida areia para frascos plásticos numerada e de peso conhecido;
- Eliminou-se o excesso de água nos frascos e colocou-se a secar na estufa á 105°C por 24h;
- Transferiu-se o conteúdo para proveta de 1 L e completou-se o volume com água destilada;
- Agitou-se o conteúdo em suspensão por 30 segundos com um bastão contendo na extremidade inferior um êmbolo de borracha com diâmetro um pouco menor que o do cilindro, com movimento da boca para o fundo e vice-versa e pipetou-se 25 mL para frascos plásticos;
- Deixou-se em repouso por 3h e pipetou-se 25mL do material suspenso com sucção contínua para evitar turbilhonamento para frascos plásticos;
- Colocou-se a cápsula para secar em estufa à 30°C por 7 dias;
- Após o tempo necessário para secar retirou-se o material da estufa, arrefeceu-se por 5 minutos e procedeu-se a pesagem;
- Calculou-se os valores das frações de acordo com as seguintes expressões:

$$\text{Argila (\%)} = [\text{peso da argila + dispersante (Ar+Disp)} - \text{peso do dispersante (Disp)}] \times 500$$

$$\text{Silte (\%)} = [\text{peso da argila + silte + dispersante (Ar+Si+Disp)} - \text{peso da argila (Ar)} - \text{peso do dispersante (Disp)}] \times 500$$

$$\text{Areia grosso} = \text{peso da areia grossa (AG)} \times 10$$

$$\text{Areia fina (\%)} = 100 - (\% \text{ argila} + \% \text{ silte} + \% \text{ areia grossa})$$

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3.4.3.4. Análises químicas

As análises químicas constaram:

a) pH (em água)

Procedimento

- Ligou-se o potenciômetro 30 minutos antes de começar a ser usado e aferiu-se com as soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00;
- Pesou-se 10,00g de amostra em copo polietileno de 30 mL;
- Adicionou-se 25 mL de água desionizada, agitou-se e deixou-se em repouso por 1 hora;
- Agitou-se novamente as amostras, mergulhou-se o eletrodo e procedeu-se a leitura do pH.

b) Determinação da matéria orgânica via carbono orgânico

O carbono orgânico total foi determinado por método que se baseia no princípio de oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do aquecimento (Embrapa, 2011).

Assim a determinação de carbono orgânico obedeceu o seguinte procedimento:

- Pesou-se 0,10g de amostra crivado em peneira de 80 mesh e colocou-se em erlenmeyer de 250 mL;
- Adicionou-se 10 mL (pipetados) da solução de dicromato de potássio 0,2M. Incluiu-se 4 ensaios em branco com 10 mL (pipetados) da solução de dicromato de potássio à 0,2M;
- Colocou-se um tubo de ensaio de 50 mL cheio de água desionizada na boca do erlenmeyer, funcionando este como condensador e aqueceu-se na placa eléctrica até à fervura, durante 4 minutos;
- Deixou-se esfriar e adicionou-se 80 mL de água desionizada, 2 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina;
- Titulou-se na capela por uma bureta graduada de 50 mL, com solução de sulfato ferroso amoniacal à 0,05M;
- Anotou-se o volume gasto em mL de titulante e determinou-se a matéria orgânica usando a fórmula (2).

$$\%MO = 0,06 \times 0,2 \times \left[40 - V_a \times \left(\frac{40}{V_b} \right) \right] \times f \times 1,724 \quad (2)$$

Onde:

0,06 – Factor correcção decorrente das alíquotas tomadas

0,2 – Concentração de dicromato de potássio empregado

V_a - volume, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na amostra.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Vb - volume médio, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na prova em branco.

F – Fator correção de terra fina seca em estufa (humidade residual)

1,724 – Factor conversão de carbono orgânico para matéria orgânica

c) Determinação ferro total e ferro disponível

Os procedimentos aqui descritos baseiam-se principalmente naqueles de Camargo *et al.* (2009), com algumas modificações introduzidas neste trabalho.

c.1) Extração por Ataque Sulfúrico

- Pesou-se 0,50 g de amostra e transferiu-se para tubo digestor de 125 mL;
- Adicionou-se 20 mL de solução de ácido sulfúrico à 18N, colocou-se um funil sobre a boca do tubo, para evitar evaporação rápida, e levou-se a placa aquecedora. Deixou-se ferver durante uma hora, resfriou-se por 30 minutos, lavou-se o funil e as paredes do tubo com água desionizada, perfazendo um volume de aproximadamente 20 mL;
- Filtrou-se, recebendo todo o filtrado em balão volumétrico de 250 mL, e transferir todo o material sólido para o papel de filtro de 110 mm de diâmetro. Lavou-se o resíduo quatro vezes com 50 mL de água cada vez. Completou-se o volume dos balões volumétricos com água desionizada homogeneizando-se o extrato;
- Este e o extrato A que usou-se para determinação de ferro total.

c.2) Extração por Mehlich-1

- Pesou-se 5,00g de amostra e colocou-se no tubo de ensaio de 50mL;
- Adicionou-se 50 mL de Mehlich-1, agitou-se durante 30 minutos e deixou-se em repouso durante 24h para sedimentação;
- Este é o extrato B que usou-se para determinação de ferro disponível.

c.3) Determinação de ferro total e disponível

- Pipetou-se 0,1 mL de extracto A para tubos de 10 mL, adicionou-se 0,5 mL de o-fenaltralina à 0,25% 0,2 mL de citrato de sódio à 25% e uma pitada (0,03mg) de ácido ascórbico e completou-se o volume com água desionizada;
- Pipetou-se 0,1 mL de extracto B para tubos de 10 mL, adicionou-se 2 mL da solução ácido acético glacial, 1 mL de o-fenaltralina à 0,25% e 50mg ácido ascórbico e completou-se o volume com água desionizada;

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

- Preparou-se solução padrão para ambos extractos com concentrações de 0; 1; 2; 3; 4 e 5 mg/L de Ferro para a curva calibração do espectrofotómetro;
- Deixou-se em repouso por 10 minutos para desenvolvimento da cor vermelha e fez-se a leitura no espectrofotómetro num comprimento de 518nm na seguinte sequência: ensaio em branco, solução padrão, MR e finalmente soluções amostras;
- Calculou-se as quantidades de Fe e Fe₂O₃ nas amostras com auxílio das curvas-padrão (Gráfico C-1 e C-2 do Anexo C).

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1. Determinações de parâmetros físico-químicos

As tabelas 6 e 7 apresentam resultados das análises realizadas para textura, pH e matéria orgânica de cada amostra. A análise da matéria orgânica foi realizada em três réplicas para cada amostra e na tabela são indicadas as médias de cada amostra calculadas usando-se o pacote estatístico Excel. As leituras para cada ensaio são apresentadas nas tabelas C-2 e C-3 do anexo C.

Resultado de análise textural

Tabela 7: Composição granulométrica e classe textural de sedimentos da área em estudo (Norma ISSS)

| Amostra | Granulometria (%) | | | | Classe textural |
|----------------|-------------------|----|----|----|-----------------|
| | AG | AF | Si | Ar | |
| T ₁ | 1 | 6 | 31 | 61 | Muito argiloso |
| T ₂ | 0 | 33 | 31 | 35 | Franco argiloso |
| T ₃ | 2 | 79 | 6 | 1 | Franco arenoso |
| T ₄ | 0 | 36 | 29 | 35 | Franco argiloso |
| T ₅ | 1 | 20 | 39 | 40 | Argila |

AG – Areia Grossa; **AF** – Areia Fina; **Si** – Silte; **Ar** – Argila

Resultados das determinações de pH matéria orgânica

Tabela 8: Valores de pH e teores de matéria orgânica encontrados nas amostras de sedimentos.

| Amostra | pH (em H ₂ O) | MO (dag.Kg ⁻¹) |
|----------------|--------------------------|----------------------------|
| T ₁ | 8,17 | 3,8 |
| T ₂ | 7,71 | 1,95 |
| T ₃ | 8,25 | 0,56 |
| T ₄ | 8,47 | 1,74 |
| T ₅ | 8,12 | 1,84 |

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

4.2.Determinações de ferro nos sedimentos em estudo

As tabelas C-4 à C-7 do Anexo C referem-se às leituras efectuadas no espectrofotómetro de absorção molecular Uv-Vis para as soluções-padrão e soluções-amostra, essas tabelas mostram as absorbâncias e concentrações lidas dos elementos determinados. Com base nas concentrações dos analitos, determinou-se os teores de Fe₂O₃ e Fe e calculou-se a média, desvio padrão, percentagem de desvio padrão relativo e intervalo de confiança para cada elemento usando-se o pacote estatístico Excel (tabelas 9 e 10). As fórmulas usadas para análise estatística são apresentadas no anexo D.

Resultados das determinações dos teores de Fe₂O₃ por Ataque Sulfúrico

Tabela 9: Teores de Fe₂O₃ em dag.Kg-1 (peso seco) encontrados nas amostras de sedimentos.

| Amostra | Réplicas | | | \bar{x} | S | %RSD | IC 95% |
|----------------|----------|------|------|-----------|------|------|-----------|
| T ₁ | 2,34 | 2,58 | 2,73 | 2,55 | 0,2 | 7,87 | 2,55±0,5 |
| T ₂ | 7,02 | 6,9 | 6,84 | 6,92 | 0,09 | 1,35 | 6,92±0,22 |
| T ₃ | 8,28 | 7,76 | 7,91 | 7,98 | 0,27 | 3,35 | 7,98±0,67 |
| T ₄ | 9,62 | 9,96 | 9,81 | 9,9 | 0,17 | 1,72 | 9,9±0,42 |
| T ₅ | 5,06 | 5,24 | 5,46 | 5,26 | 0,2 | 3,79 | 5,26±0,5 |
| Média | ----- | ---- | ---- | 6,52 | ---- | ---- | 6,52±0,46 |

Resultados das determinações dos teores de Fe por Mehlich-1

Tabela 10: Teores de Fe em mg.Kg-1 (peso seco) encontrados nas amostras de sedimentos.

| Amostra | Réplicas | | | \bar{x} | s | %RSD | IC 95% |
|----------------|----------|-------|-------|-----------|-------|-------|----------|
| T ₁ | 5085 | 5059 | 5049 | 5064 | 18,05 | 0,37 | 5064± 45 |
| T ₂ | 3407 | 3437 | 3432 | 3425 | 16,09 | 0,47 | 3425±40 |
| T ₃ | 2371 | 2209 | 2341 | 2307 | 86,25 | 3,74 | 2341±214 |
| T ₄ | 3147 | 3092 | 3107 | 3115 | 28,47 | 0,91 | 3115±71 |
| T ₅ | 3072 | 3092 | 3162 | 3108 | 47,33 | 1,52 | 3108±118 |
| Média | ----- | ----- | ----- | 3404 | ----- | ----- | 3404±33 |

\bar{X} – Média amostral; s-Desvio padrão; %RSD- Percentagem de desvio padrão relativo; IC – Intervalo de confiança de 95%

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

4.3. Resultados das determinações do material de referência

As determinações dos elementos estudados no material de referência foram realizadas para controlar a exactidão dos métodos usados. A tabela abaixo (tabela 11) apresenta resultados das análises no material de referência para o pH, matéria orgânica, ferro total e ferro disponível. As leituras efectuadas para cada análise no material de referência são apresentadas nas tabelas C-8 e C-9 do anexo C.

Tabela 11: Resultados das determinações do material de referência para o pH, MO, ferro total e ferro disponível.

| Textura | | | | pH (Em H ₂ O) | MO dag.kg ⁻¹ | Fe mg.kg ⁻¹ | Fe ₂ O ₃ dag.kg ⁻¹ |
|---------------------------------|-------|-------|------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| AG | AF | Si | Ar | | | | |
| -----dag.kg ⁻¹ ----- | | | | | | | |
| | | | | 6,21 | 0,04 | 1648 | 3,4 |

AG - Areia Grossa; AF- Areia Fina; Si – Silte; Ar – Argila;-não foi obtido

4.4. Erros relativos e percentagens de recuperação das determinações de Fe₂O₃ e Fe

A tabela 11 apresenta os valores dos erros relativos (Er) e percentagens de recuperação (%R) das determinações Fe e Fe₂O₃ por EAM, calculadas a partir dos valores tabelados das concentrações dos elementos no material de referência e valores obtidos experimentalmente. As fórmulas usadas para a sua determinação são apresentadas no Anexo C.

Tabela 12: Erros relativos (Er) e percentagens de recuperação (%R) de Fe₂O₃ e Fe.

| Elemento | \bar{x} | μ | Er | %R |
|---|-----------|-------|------|-------|
| Fe (mg.kg ⁻¹) | 1648 | 1812 | 9,05 | 91 |
| Fe ₂ O ₃ (dag.kg) | 3,4 | 3,1 | 9,68 | 109,7 |

\bar{x} - Teores médios do MR obtidos experimentalmente; μ - Teores médios dos elementos tabelados no MR

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

5. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1. Determinação de parâmetros físico-químicos

As amostras T₁ e T₅ apresentam teores elevados da fração silte-argila em comparação com as frações de areia, com predomínio das frações silte e argila de 31 e 61% para T₁ e 39 e 40% para T₂, respectivamente. Na amostra T₃ o predomínio foi de areia fina (79%). Já nas amostras T₃ e T₄ houve um equilíbrio entre as frações de areia fina, silte e argila, com valores de 33, 31 e 35% de areia fina, silte e argila respectivamente para T₂ e 36, 29 e 35% de areia fina, silte e argila respectivamente para T₄, sendo que estas amostras (T₃ e T₄) apresentaram maior participação das frações areia fina e argila (tabela 7). Este resultado pode ser explicado pela diferença de intensidade e velocidade das correntes, juntamente com a profundidade da coluna de água do ambiente (Garlipp, 2006; Lima, 2007).

Com base no sistema de classificação da ISSS baseada no diagrama textural, as amostras de sedimentos do ambiente em estudo apresentam classes texturais variáveis de franco arenosa à muito argilosa, de T₃ à T₁ respectivamente (tabela 7).

Segundo a classificação sugerida por USDA (2011) os valores obtidos de pH nas amostras de sedimentos, de 7,71 a 8,47 (tabela 8), evidenciam que na área estudada existe um ambiente principal, de redução com concentração de sais (pH moderadamente alcalino). Isto resulta de quantidade de sais marinhos que podem ajudar a neutralizar os ácidos e a manter o pH da coluna de água e sedimentos do ambiente (Amaral *et al.*, 2014).

Os valores obtidos de matéria orgânica, de 0,56 à 3,8% (tabela 8) mostram que os sedimentos analisados são de natureza mineral, com baixo conteúdo de matéria orgânica, visto que, todas amostras apresentaram menos de 10% de matéria orgânica em peso seco (Bonai *et al.*, 2009; Belo *et al.*, 2010).

6.1. Determinação de ferro total (Fe₂O₃) e a origem no ambiente

A determinação de Fe₂O₃ por ataque sulfúrico foi precisa, com %RSD variando de 1,35 à 7,87% (tabela 9). A exactidão do método foi boa, com 9,68 e 109,7% de Er e %R, respectivamente (tabela 12). O teor de Fe₂O₃ nas amostras de sedimentos variou de 2,55 à 9,9 dag.Kg⁻¹ com uma média de 6,68 dag.Kg⁻¹ (tabela 9). Esta amplitude de Fe₂O₃ nas amostras de sedimentos do ambiente em estudo pode indicar diversidade do material de origem, do grau de intemperização das rochas e da lixiviação do solo, e sugere influência de processos diferentes associados à dinâmica estuarina do ambiente.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Quando comparados os níveis de Fe_2O_3 nos sedimentos da área em estudo, de 2,55 à 9,9 dag.Kg^{-1} (tabela 9) com os propostos por Salomone & Föstner (1984) para solos e sedimentos de ambientes costeiros pouco poluídos, de 3,2 à 4,72 dag.Kg^{-1} (tabela 1), pode se observar que estes primeiros são altos mas é típico de níveis basais dos sedimentos da área em estudo tendo em consideração que Ibraimo (2004) encontrou níveis basais de Fe_2O_3 por ataque sulfúrico nos solos e sedimentos da Província da Zambézia variando de 1,54 à 32,57 dag.Kg^{-1} (tabela 2), na qual defende que os teores por ele obtidos são característicos dos solos e rochas da região, ricos em óxidos de ferro e ainda afirma que este é um elemento muito abundante substrato e em vários solos tropicais, tendendo a concentrações elevadas. Esse pressuposto está de acordo com as características do ambiente em estudo, pois este, está localizado na Província da Zambezia e na zona tropical e ainda pode ser reforçada pelo facto de ser um ambiente de elevada taxa de sedimentação na qual segundo Scholten (1987) origem do material aluvial que contém frequentemente o mineral ilmenita (FeTiO_3) rico em óxidos de ferro. Portanto, há evidências de que os níveis de concentração de ferro nos sedimentos do ambiente em estudo são comumente encontrados em elevadas concentrações e os teores de Fe_2O_3 obtidos nas amostras foram enriquecidos por fontes geoquímicas da região em estudo.

6.3. Ferro disponível (Fe) e a mobilidade no ambiente

A determinação de Fe por Mehlich-1 a precisão do método foi muito boa com %RSD variando de 0,37 a 3,74% (tabela 10). A exactidão também foi boa com 9,05 e 90,9% de Er e %R (tabela 12). O teor de Fe nas amostras variou de 2307 à 5064 mg.Kg^{-1} com uma média de 3404 mg.Kg^{-1} (tabela 10).

Com exceção da amostra T_3 , o alto teor de silte e argila predominante nas amostras T_1 e T_5 e o equilíbrio entre as frações de areia fina, silte e argila nas amostras T_3 e T_4 (tabela 7) indica afinidade dos sedimentos com Fe, o que pode influenciar na baixa mobilidade do mesmo nos sedimentos do ambiente em estudo. Esse fenómeno está relacionado com o tamanho da partícula, sendo que, os sedimentos com granulação fina (silte e a argila), por apresentarem grande área superficial em relação ao volume, têm maior capacidade de imobilização dos elementos químicos (Ferreira, 2001; Lemes, 2001; Oliveira, 2012). Essa condição é ainda reforçada com predomínio de alcalinidade do sedimento de fundo e elevados teores de MO obtidos nas amostras T_1 , T_2 , T_5 e T_4 .

De acordo com Ibraimo (2004), os teores de Fe extraídos por Mehlich-1 podem estar relacionados com os valores de pH e matéria orgânica. Neste caso, o pH moderadamente alcalino observado quase em todos os transectos não favorece a solubilidade de Fe nos sedimentos para a coluna de água e os teores de matéria orgânica inferiores a 10% obtidos nas amostras sugerem pouca influência desta em

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

relação a composição granulométrica dos sedimentos na imobilização do Fe nos sedimentos do ambiente em estudo.

Os ecossistemas aquáticos com concentração de Fe até 20.000 mg.Kg⁻¹ são considerados não poluídos (USEPA, 2010; CCME, 2003). Em todos os transectos estudados, a concentração de Fe ficou abaixo desse valor.

6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

6.1. Conclusão

➤ Da análise dos resultados obtidos experimentalmente conclui-se que:

A metodologia foi exacta e a extração por ataque sulfúrico obtém solubilização total do sedimento, porque os valores dos elementos recuperados no MR estão dentro da faixa de aceitabilidade ($90\% \leq R \leq 110\%$) e %R de Fe₂O₃ ultrapassou 100% de recuperação, respectivamente.

A metodologia foi precisa, porque as análises realizadas de Fe e Fe₂O₃ obtiveram um %RSD dentro dos limites de aceitabilidade estabelecidos pelo processo ($\%RSD \leq 10\%$).

A área estudada apresenta sedimentos com característica argilosa de natureza mineral, o ferro nos sedimentos do ambiente é proveniente de fontes naturais, podendo se deduzir que a concentração deste elemento reflecte a abundância do mesmo nas rochas e solos constituintes da região estudada e os sedimentos não são poluídos pelo metal.

Os resultados obtidos na análise dos parâmetros físico-químicos dos sedimentos evidenciaram que mobilidade deste metal acaba por não se reflectir de forma significativa na fase disponível.

Quanto à contribuição dos afluentes na concentração de ferro nos sedimentos do ambiente, há uma maior participação do afluente do Rio Licuar em relação o afluente do Rio Cuacua.

6.2. Recomendações

Recomenda-se para possíveis trabalhos futuros de genero:

- Proceder este estudo na mesma ou noutra área do Estuário dos Bons Sinais, dentro do possível e de acordo com limitações práticas abranger mais metais pesados;
- Que se faça amostragem de sedimento em perfis de profundidade;
- Na aplicação de valores de referências tendo em consideração o teor total dos metais nos sedimentos há que atender aos métodos de digestão utilizados.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amaral, A. A., Pires, S. C., Ferrari, J. L. (2014). *Qualidade da água e do sedimento de fundo de alguns córregos do município de Castelo, Estado do Espírito Santo*. Revista Agroambiente, v.8. pp. 194-203;
- BACCAN, N, Andrade, J. C., Godinho, O. E. S, Barone, J. S. (1979). *Química Analítica Quantitativa elementar*. São Paulo, SP: Edgard Blücher. pp 245;
- Baird, C. (2002). *Química ambiental*. 2ª ed. Porto Alegre. pp 622.
- Belo, A., Quináia, S. P.; Pletsch, A. L. (2010). *Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do Lago de Itaipu*. Química Nova, v. 33. pp. 613-617.
- Berno, L. (2010). *Sazonalidade Geoquímica Multi-Elementar Em Diferentes Frações Granulométricas De Sedimentos Do Sistema Estuarino De Santos Cubatão*. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- Bevilacqua, J. E., Silva, I. S., Lichtig, J., Masini, J. C. (2009). *Extração Seletiva De Metais Pesados Em Sedimentos De Fundo Do Rio Tietê, São Paulo*. Química Nova, V. 32. pp 26-33.
- Bonai, N. C., Souza-Franco, G. M., Fogolari, O., Mocelin, D. J. C., Dal Magro, J. (2009). Distribuição de metais em sedimentos do Reservatório de Itá, Brazil. **Acta Limnol. Bras.** v. 21. pp. 245-250;
- Camargo, O.A., Moniz, A.C.; Jorge, J.A., Valadares, J. M. A. S. *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas, Instituto Agronômico, 2009. pp 77.
- Cavalcanti Neto, M. T. O., Faria, M. S. S., Dantas Neto, J., Cavalcanti, J. M. M. (2012). *Qualidade de sedimentos – um estudo de caso na região de confluência dos rios piranhas e seridó no Rio Grande do Norte*. Rio Grande do Norte, nordeste do Brasil. pp 154-156
- Cardoso, E. L., Fernandes, A. H. B. M.; Fernandes, F. A (2009). *Análise de Solos: Finalidade e Procedimentos de Amostragem*. Corumbá: Embrapa Pantanal

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

- Cotta, J. A. O., Rezende, M. O. O., Piovani, M. R. (2006). *Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira*. São Paulo, Brasil. *Química Nova*, v. 29, n. 1. pp 40-45,
- Day, J. W., Kemp, W. M, Crump, B. C. (1989). *Estuarine ecology*. New York-USA. pp 558.
- Duarte, S. A. M. (2011). *Determinação de Iodo e Metais Pesados em Águas Naturais*. Universidade Da Beira Interior, Covilhão-Portugal;
- Embrapa. (2006). *Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos*. Jaguariúna, SP. pp 169
- Embrapa. (2011). *Manual de métodos de análise de solo*. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. rev. actual. Rio de Janeiro. pp 226.
- Ferreira, R. J. (2001). *Determinação de metais traços em sedimentos de rios: Caso da Bacia do Baixo Itajai-Açu*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Ferreira, A. P., Horta, M. A. P., Cunha, C. L. N. (2010). *Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de Nycticorax nycticorax (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba*. RJ, Brasil. *Revista da Gestão Costeira Integrada*. v. 10. pp 229-241.
- Garlipp, A. B. (2006). *Variação Espacial de Elementos Maiores e Traços no Estuário do Rio Crimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN;
- Guilherme, L. R. G., Marques J. J., Pierangeli, A. P., Zuliani, D. Q., Campos, M. L., Marchi, G. (2005). *Elementos-Traço em Solos e Sistemas Aquáticos*. Mina Gerais-Brasil. pp 345-382
- Ibraimo, M. M. (2004). *Ambientes, Relação Solo-Homem, Pedogênese e Adsorção de Fósforo em Solos da Província da Zambézia, Moçambique*. Universidade Federal Viçosa, Mina Gerais-Brasil.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

- Lima, G. M. P. (2007) *Caracterização Sedimentológica E Dos Padrões De Circulação E Mistura Do Estuário Do Rio Jacuípe – Litoral Norte Do Estado Da Bahia*. Universidade Federal da Bahia, Salvador-Brasil
- Lemes, M. J. L. (2001). *Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das Bacias Hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo*. Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil.
- Lourenço, F. G. (2012). *Caracterização química do calcário do distrito de Muanza (Sofala) para produção de cal e para uso na agricultura*. Universidade Eduardo Mondlane, Maputo.
- Melo, I.; Azevedo, I. S. (2008). *Microbiologia Ambiental*. 2º edição; Jaguariúna, Embrapa meio ambiente. pp 647.
- Oliveira, B. R. (2012). *Avaliação Dos Metais Ambientalmente Disponíveis em Amostras de Sedimento de Pontos de Captação de Água para Abastecimento Público de Palmas, To*. Universidade De São Paulo, São Paulo;
- Paulo, I. A. (2012). *Tidal Nitrate and Silicate fluxes in the Bons Sinais Estuary*. Universidade Eduardo Mondlane, Quelimane.
- Peres, T. F. (2012). *Influência da biota na acumulação de metais pesados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Jaguaribe, praia de Ponta Grossa e praia de Arpoeira, Ceará*. Universidade Federal de Ceará, Fortaleza-CE;
- Pessoa, A. P. L. (2011). *Estudo da Remobilização de Metais de Sedimentos Contaminados na Bacia Hidrográfica do Rio Minho*. Universidade do Porto, Portugal.
- Rocha, J. C., Rosa, A. H.; Cardoso, A. A. (2004). *Introdução à química ambiental*. Porto Alegre. pp 154.
- Rodrigues, M. L. K. (2007). *Origem, Distribuição e Mobilidade Potencial de Metais Pesados em Ambiente Fluvial Impactado por Cartumes*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

- Rodrigues, R. E A. V., Souza, V. L. B., Lima, V. L., Hazin, C. H. (2008). *Biodisponibilidade de Metais-Traço em Sedimentos: Uma Revisão*. Pernambuco. pp 373-383
- Salomons, W., Förstner, U. (1984). *Metals in Hydrocycle: Springer-Verlag*. Berlin. pp 349.
- Schnitzler, D. C. (2008). *avaliação da qualidade de sedimentos de rios da região metropolitana de curitiba com ênfase em espécies metálicas*. Universidade Federal de Paraná, Curitiba.
- Scholten, J. H. (1987). *Estudo de Solos ao Nível de Reconhecimento da Faixa Costeira de Quelimane*.
- Souza, M. P., Armelin, M. J., & Cruvinel, P. E. (2014). *Estudo da Distribuição do Manganês no Solo de um Campo Agrícola Usando o Método de Análise Por Ativação Com Nêutrons*. pp 174.
- Skoog, West, Holler, & Crouch. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição norte-americana. pp 1026.
- Timba, I. L (2014). *Propagação de Onda de Maré no Estuário dos Bons Sinais*. Universidade Eduardo Mondlane, Quelimane
- USDA (2011). *Soil and Survey Soil: Soil Conservation*. Soil survey manual. Washington, D.C. pp 503.

**Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do
Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.**

**ANEXOS
E
APÊNCICE**

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Anexo A: Preparação dos reagentes e soluções usadas

1. Solução de Hexametáfosfato de sódio à 5%

Colocou-se 50,0001g de ácido hexametáfosfórico em um Becker de 1 L, acrescentou-se 800 mL de água destilada e dissolveu-se usando um agitador magnético. Com um funil, despejou-se toda solução contida no Becker de 1 L para um frasco volumétrico de 1 L, lavou-se por três vezes o Becker de 1 L com água destilada, fez-se com que a solução contida no frasco volumétrico de 1 L fique com o volume de 1 L.

2. Sulfato ferroso amoniacal à 0.05M

Dissolveu-se 40,0001g de sulfato ferroso cristalizado (sal de Mohr), em 500 mL de água contendo 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitou-se e completou-se o volume para 1 L.

3. Solução de dicromato de potássio à 0.2M

Dissolveu-se 39,2200g de dicromato de potássio previamente seco em estufa a 130°C por uma hora, em 500 mL de água destilada contida em balão de 2 L. Juntou-se uma mistura, já fria, de 100 mL de ácido sulfúrico concentrado e 500 mL de água destilada. Agitou-se bem para dissolver todo sal, deixou-se esfriar e completou-se o volume do balão com água desionizada.

4. Indicador difenilamina 10g/L

Pesou-se 1,0001g de difenilamina e dissolveu-se em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.

5. Solução de acetato de cálcio a 0.5M

Pesou-se 88,1001g de acetato de cálcio colocou-se em balão de 1 L, dissolveu-se e completou-se o volume com água destilada. Corrigiu-se o pH para 7,21 com ácido acético, pingando gota à gota e agitando com um bastão de vidro.

6. Solução de Hidróxido de sódio a 1N

Pesou-se 40,0001g de hidróxido de sódio, colocou-se em balão volumétrico de 1 L, dissolveu-se em água desionizada e completou-se o volume.

7. Solução de Hidróxido de sódio a 0.025N

Pipetou-se 25 mL de solução de hidróxido de sódio à 1N para balão aferido de 1 L e completou-se o volume com água desionizada.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

8. Indicador fenolftaleína

Pesou-se 1,0002g de fenolftaleína, colocou-se em balão de 100 mL e completou-se o volume com álcool etílico (absoluto) à 98%.

9. Mehlich 1 -solução extratora duplo-ácida (HCl à 0.05M + H₂SO₄ à 0.0125M)

Adicionou-se 43 mL de ácido clorídrico à 37% e 6,9 mL de ácido sulfúrico à 98% em aproximadamente 5 L de água desionizada, contidos em balão aferido de 10 L. Agitou-se e completou o volume com água desionizada.

10. Solução de O-fenalantralina à 0,25%

Dissolveu-se 2,5001g de O-fenalantralina em 800 mL de água ao 80°C esfriou-se e completou-se o volume para 1000 mL.

11. Solução tampão ácido acético glacial à 1M

Pipetou-se 59 mL de ácido acético glacial em 800 mL, ajustou-se pH para 4,5 com KOH e completou-se o volume para 1000 mL.

12. Solução de ácido sulfúrico 18N

Juntou-se cuidadosamente volumes iguais de ácido sulfúrico concentrado e água desionizada (resfriando-se sempre).

13. Solução de hidróxido de sódio 30%

Dissolveu-se 300,0001g de NaOH em água desionizada e completou-se o volume para 1 L;

14. Solução de ácido clorídrico 6N

Juntou-se cuidadosamente partes iguais, em volume, de ácido clorídrico concentrado e água desionizada.

15. Solução citrato de sódio à 25%

Dissolveu-se 250,0001g de Na₃C₆H₅O₇.H₂O à 1 L de água desionizada.

**Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do
Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.**

Anexo B: Amostragem de sedimentos

1. Localização das estações amostrais

Tabela B-1: Localização dos transectos e pontos de amostragem

| Transecto | Pontos amostrais | Coordenadas geográficas | | Discrição |
|------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| T ₁ | P ₁ | 17°52'38.70"S | 36°51'46.00"L | Canal do bairro dos Pescadores |
| | P ₂ | 17°52'42.10"S | 36°51'47.00"L | |
| | P ₃ | 17°52'46.10"S | 36°51'46.00"L | |
| T ₂ | P ₄ | 17°53'14.30"S | 36°52'11.00"L | Canal da zona de Aquapesca |
| | P ₅ | 17°53'20.90"S | 36°52'13.40"L | |
| | P ₆ | 17°53'29.50"S | 36°52'20.80"L | |
| T ₃ | P ₇ | 17°54'11.80"S | 36°49'49.30"L | Canal de Banco de Areia |
| | P ₈ | 17°54'1.70"S | 36°49'48.70"L | |
| | P ₉ | 17°53'51.34"S | 36°49'42.65"L | |
| T ₄ | P ₁₀ | 17°54'24.10"S | 36°48'32.60"L | Tributário do Rio Licuar |
| | P ₁₁ | 17°54'25.20"S | 36°48'30.50"L | |
| | P ₁₂ | 17°54'26.80"S | 36°48'28.90"L | |
| T ₅ | P ₁₃ | 17°54'36.80"S | 36°48'28.41"L | Tributário do Rio Cuacua |
| | P ₁₄ | 17°54'38.33"S | 36°48'30.84"L | |
| | P ₁₅ | 17°54'40.10"S | 36°48'33.40"L | |

d) Parâmetros de campo obtidos durante a amostragem

Tabela B-2: Parâmetros de campo dos transectos de amostragem

| Transecto | Profundidade da coluna de água (m) | Temperatura da água (°C) | Salinidade da água (ppm) |
|------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|
| T ₁ | 3,8 | 30,3 | 7,6 |
| T ₂ | 2,8 | 30,4 | 13,0 |
| T ₃ | | | |
| T ₄ | 5,2 | 30,2 | 4,2 |
| T ₅ | 9,6 | 30,2 | 4,9 |

....- não foi obtido

**Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do
Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.**

Anexo C: Preparação das amostras, análises físicas e químicas

1. Resultados experimentais da determinação de humidade

Tabela C-1: Valores experimentais de humidade obtidos nas amostras

| Amostra | Peso húmido (g) | Peso seco a 105°C (g) | Teor de humidade (%) |
|----------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| T ₁ | 20 | 9,88 | 102 |
| T ₂ | 20 | 9,95 | 101 |
| T ₃ | 20 | 13,97 | 46 |
| T ₄ | 20 | 10,15 | 97 |
| T ₅ | 20 | 10,56 | 87 |

2. Resultados experimentais de análise de textura

Tabela C-2: Valores experimentais de textura obtidos nas amostras

| Amostra | Peso de amostra (g) | Tara de silte (g) | Peso de silte (g) | Tara de argila (g) | Peso de argila (g) | Areia grossa (g) | Areia fina (g) |
|----------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| T ₁ | 20 | 3,9664 | 4,4105 | 3,9322 | 4,2260 | 0,27 | 1,14 |
| T ₂ | 20 | 3,9645 | 4,2838 | 3,9675 | 4,1379 | 0,09 | 6,64 |
| T ₃ | 20 | 3,9474 | 4,0464 | 3,9418 | 4,0111 | 0,35 | 16,10 |
| T ₄ | 20 | 3,9747 | 4,2879 | 3,9727 | 4,1450 | 0,00 | 7,02 |
| T ₅ | 20 | 3,9731 | 4,3592 | 3,9328 | 4,1299 | 0,22 | 3,96 |

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3. Resultados experimentais de determinação de matéria orgânica

Tabela C-3: Valores experimentais da determinação de matéria orgânica

| Amostra | Titulante gasto (mL) | | |
|----------------|----------------------|------|------|
| | Réplicas | | |
| Branco | 40 | 40 | 40 |
| T ₁ | 38,0 | 38,3 | 38,3 |
| T ₂ | 39,0 | 39,0 | 39,2 |
| T ₃ | 39,6 | 39,2 | 39,0 |
| T ₄ | 39,5 | 39,2 | 38,7 |
| T ₅ | 39,3 | 38,7 | 39,0 |

4. Resultados experimentais da determinação de ferro disponível

Tabela C-4 : Preparação da curva de calibração de Fe

| Soluções | Concentração (mg/L) | Abs à 508nm |
|----------|---------------------|-------------|
| Branco | 0 | 0 |
| Padrão 1 | 1 | 0,199* |
| Padrão 2 | 2 | 0,396* |
| Padrão 3 | 3 | 0,5895* |
| Padrão 4 | 4 | 0,7945* |
| Padrão 5 | 5 | 1,002* |

*Média de duas leituras

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Gráfico C-1: Curva de calibração para determinação de ferro disponível

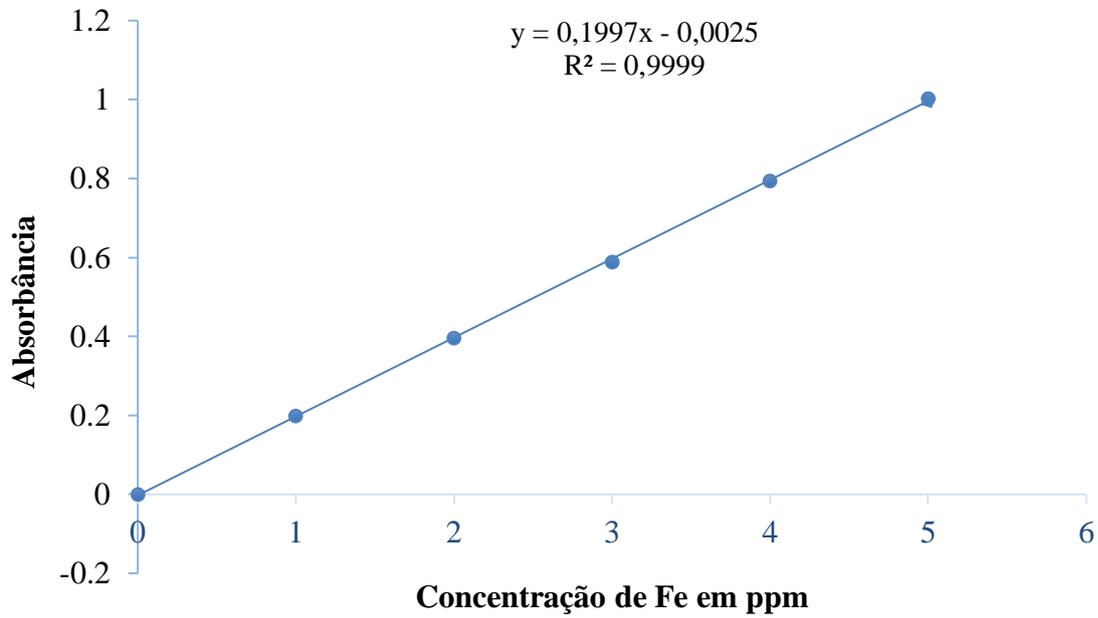


Tabela C-5: Valores experimentais de ferro disponível

| Amostra | Réplicas | | | Factor diluição |
|----------------|--------------|-------|-------|-----------------|
| | Abs. à 508nm | | | |
| T ₁ | 0,815 | 0,81 | 0,808 | 1000 |
| T ₂ | 0,48 | 0,486 | 0,485 | 1000 |
| T ₃ | 0,273 | 0,255 | 0,267 | 1000 |
| T ₄ | 0,428 | 0,417 | 0,42 | 1000 |
| T ₅ | 0,413 | 0,417 | 0,431 | 1000 |

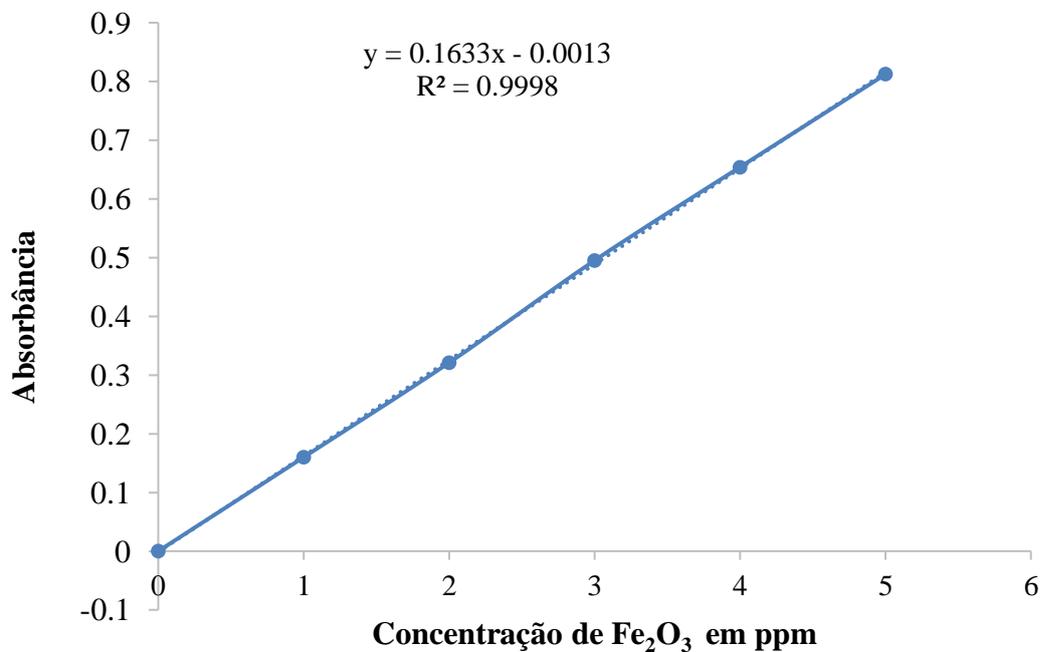
**Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do
Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.**

5. Resultados experimentais da determinação de ferro total

Tabela C-6 : Preparação da curva de calibração de Ferro total

| Soluções | Concentração (mg/L) | Abs à 508nm |
|----------|---------------------|-------------|
| Branco | 0 | 0 |
| Padrão 1 | 1 | 0,16 |
| Padrão 2 | 2 | 0,321 |
| Padrão 3 | 3 | 0,495 |
| Padrão 4 | 4 | 0,654 |
| Padrão 5 | 5 | 0,812 |

Gráfico C-2: Curva de calibração para determinação de ferro total



Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Tabela C-7: Valores experimentais de ferro total

| Amostra | Réplicas | | | Factor diluição |
|----------------|---------------|-------|-------|-----------------|
| | Abs. à 508 nm | | | |
| T ₁ | 0,075 | 0,083 | 0,088 | 50.000 |
| T ₂ | 0,228 | 0,224 | 0,222 | 50.000 |
| T ₃ | 0,228 | 0,224 | 0,222 | 50.000 |
| T ₄ | 0,313 | 0,324 | 0,319 | 50.000 |
| T ₅ | 0,164 | 0,17 | 0,177 | 50.000 |

6. Valores experimentais das determinações no material de referência

Tabela C-8: Valores experimentais de textura obtidos no MR

| Amostra | Peso de amostra (g) | Tara de Silte (g) | Peso de silte (g) | Tara de argila (g) | Peso de argila (g) | Areia grossa (g) | Areia fina (g) |
|---------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------|
| MR | 20 | 3,9472 | 4,1272 | 4,0026 | 4,1312 | 6,87 | 5,81 |

Tabela C-9: Valores experimentais de pH, MO, Fe e Fe₂O₃ obtidos no MR

| Análise | Método | Réplicas | | | Factor diluição |
|--------------------------------|----------|----------|-------|-------|-----------------|
| pH (H ₂ O) | Método-1 | 6,21 | | | |
| MO | Método-2 | 38,3 | | | |
| Fe | Método-3 | 0,132 | 0,123 | 0,131 | 1000 |
| Fe ₂ O ₃ | Método-3 | 0,110 | 0,110 | 0,100 | 50.000 |

Método-1: Potenciometria; Método-2: Dicromato de potássio; Método-3: EAM; ...- não foi determinado

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Anexo D: Fórmulas usadas nos cálculos estatísticos

1. Média amostral

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Onde: } X_i - \text{teor de medição; } n - \text{número de réplicas}$$

2. Precisão

➤ Desvio padrão amostral (s)

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

➤ Coeficiente de variação ou desvio padrão relativo (%RSD)

$$\%RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

3. Exactidão

➤ Erro relativo

$$Er = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \quad \text{Onde: } Er - \text{Erro relativo e } \mu - \text{Teor médio do elemento no material de}$$

referência

➤ Percentagem de recuperação (%R)

$$\%R = \frac{\bar{x}}{\mu} \times 100 \quad \text{Onde: } \bar{x} - \text{Média amostral do elemento no material de referência e } \mu - \text{Teor médio do elemento no material de referência-}$$

4. Intervalo de confiança

$$IC \text{ para } \mu = \bar{x} \pm t \times \frac{S}{\sqrt{n}} \quad \text{Onde: } t - t \text{ de "student" que é um valor tabelado}$$

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

Apêndice: Ilustrações de procedimentos laboratoriais

1. Análise textural

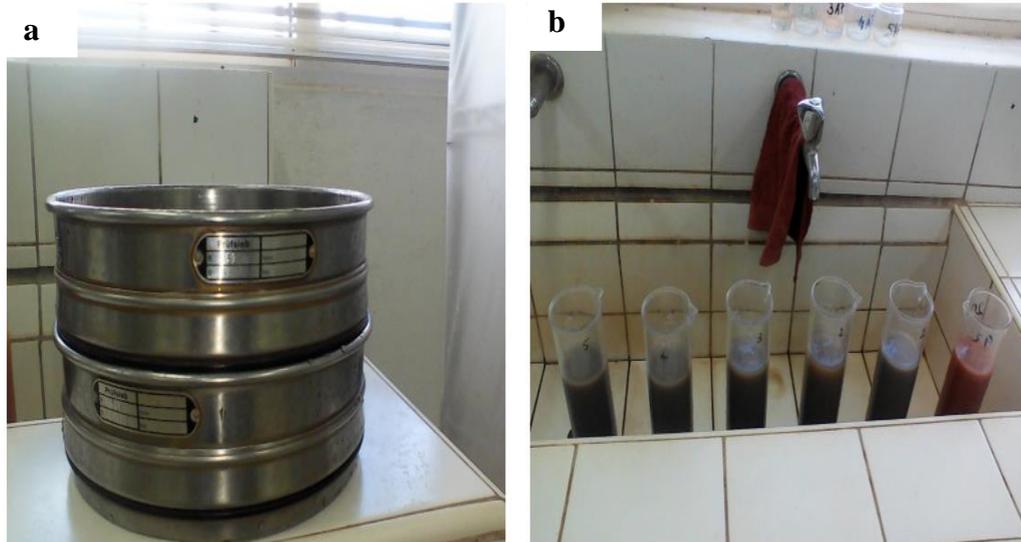


Figura A-1: Ilustrações de procedimentos de análise textural: **a)** Separação das frações AG, AF e Si/Ar; **b)** Sedimentação da argila em suspensão aquosa.

2. Determinação de pH (em água)

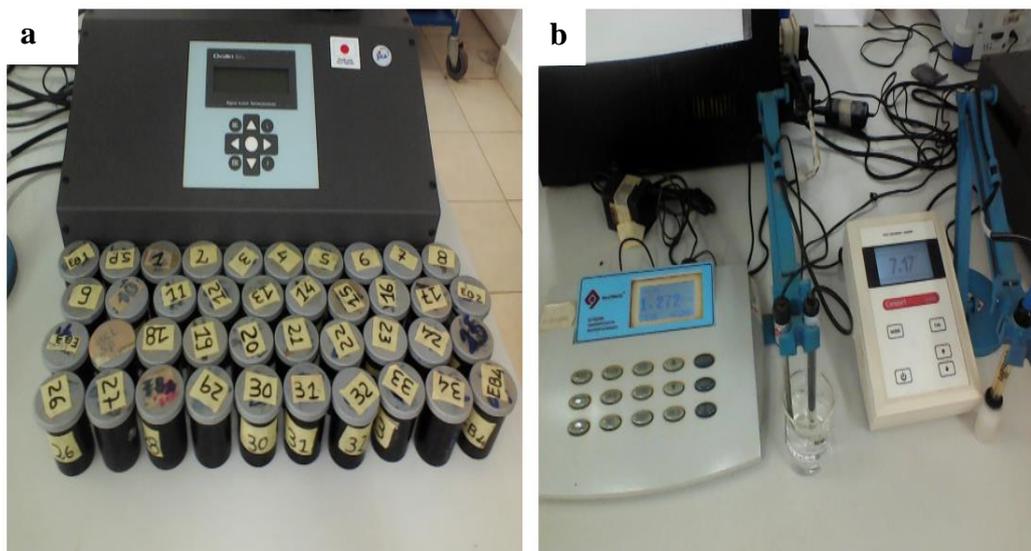


Figura A-2: Ilustrações de procedimentos de determinação do pH: **a)** Imersão da amostra em água **b)** Leitura do pH nas amostras. **Observação:** Observou-se a temperatura do meio.

Estudo da Origem, Disponibilidade e Mobilidade de Ferro nos Sedimentos Superficiais do Fundo do Estuário dos Bons Sinais, Quelimane-Zambézia.

3. Determinação de matéria orgânica

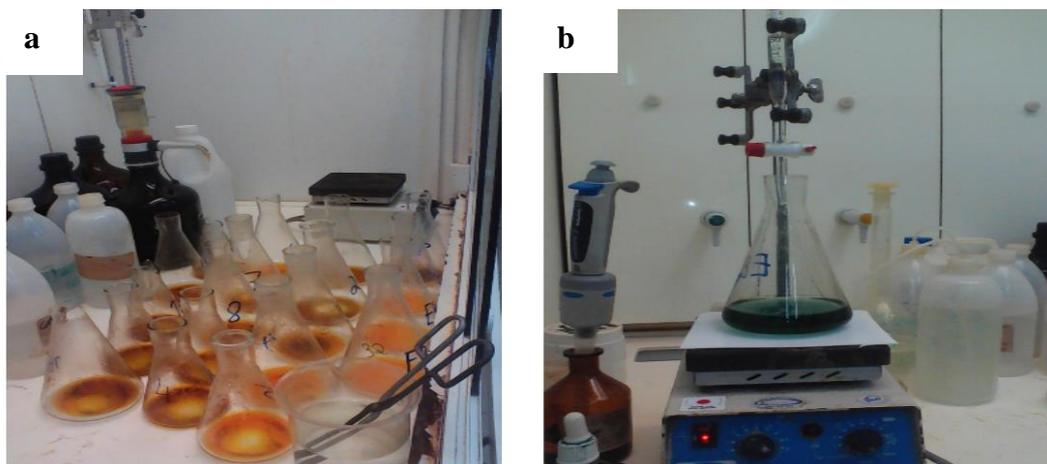


Figura A-3: Ilustrações de procedimentos de determinação de matéria orgânica: **a)** Oxidação da matéria orgânica; **b)** Titulação. **Observação:** Durante análise, observou-se que a temperatura usada para a queima de MO esteve abaixo de 100°C, pois os vapores não foram muito desenvolvidos. Na titulação observou se a mudança de cor azul para cor verde.

4. Determinação de ferro total e disponível

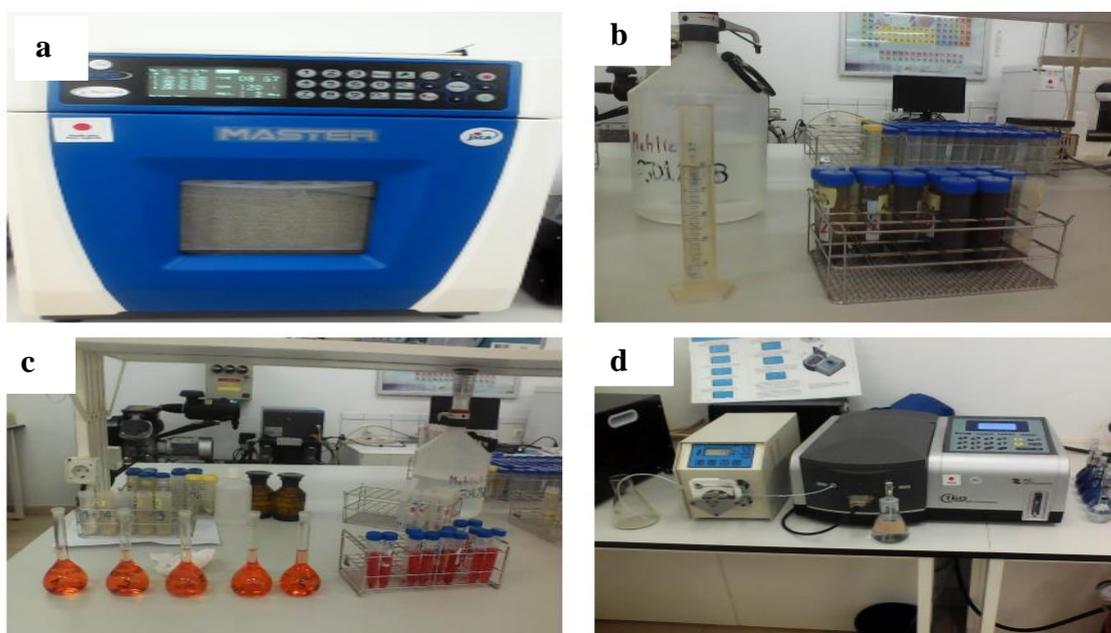


Figura A-4: Ilustrações de procedimentos de determinação de Ferro: **a)** Extração por Ataque Sulfúrico; **b)** Extração por Mehlich-1; **c)** Tratamento dos extratos obtidos por ataque sulfúrico e Mehlich-1; **d)** Leitura das soluções-amostras no espectrofotómetro. **Observação:** No tratamento dos extractos observou-se o desenvolvimento de cor laranja-avermelhada.