

ESTUDO SOBRE FERRO E FÓSFORO NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DA REPRESA GUARAPIRANGA SÃO PAULO-BRASIL

*Douglas B. Silva*¹; Lucilena R. Monteiro²; Mainara Faustino Generoso³, Carlos Bicudo⁴,
Denise Bicudo⁵, Marycel E. B. Cotrim⁶, Maria Aparecida F. Pires⁷.*

RESUMO

Os sedimentos dos lagos e reservatórios exercem um papel importante tanto na imobilização quanto na liberação do fósforo. Sendo o fósforo o nutriente limitante para o crescimento de organismos, a liberação de fósforo favorece o crescimento de organismos clorofilados que prejudicam a captação e o tratamento de águas destinadas ao abastecimento público. Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos na Represa Guarapiranga, que abastece a cidade de São Paulo atendendo a aproximadamente a 3,7 milhões habitantes. Os “*blooms*” de algas já foram descritos na represa desde 1990. Neste trabalho foram acompanhadas as concentrações de ferro e fósforo em 14 pontos da represa Guarapiranga. Em sedimentos determinou-se a concentração de ferro e fósforo totais e em água determinou-se a concentração de ferro e fósforo dissolvido. Este trabalho está vinculado ao Projeto Temático intitulado “Reconstrução paleolimnológica da represa Guarapiranga e diagnóstico da qualidade atual da água e dos sedimentos de mananciais da RMSP com vistas ao gerenciamento do abastecimento” AcquaSed. As razões de ferro e fósforo permitiram a identificação das zonas mais favoráveis ao crescimento de micro organismos e que fossem discutidas alternativas ao uso de sulfato de cobre para o controle do crescimento de algas.

Palavras-chave: Razão Ferro:Fósforo, Reservatório Guarapiranga

STUDY ON IRON AND PHOSPHOROUS IN WATERS AND SEDIMENTS FROM GUARAPIRANGA DAM, SAO PAULO-BRAZIL

ABSTRACT

Lake and reservoirs sediments have an important role in the phosphorous immobilization and release. Phosphorus is the limiting nutrient to the organisms' growth, so the phosphorous release favors the growth of chlorophyllated organisms that impair the water catchment and treatment for public supply. This paper presents the results obtained in Guarapiranga Dam, which supplies approximately 3.7 million inhabitants of Sao Paulo city. Since 1990, algae blooms have been described in the reservoir. In this paper, the iron and phosphorus concentrations are monitored in 14 points located in Guarapiranga Dam.

Total iron and phosphorus were measured in sediments and dissolved iron and phosphorus were measures in water samples. This work is link to the thematic project entitled "Paleolimnologic reconstruction of Guarapiranga Dam and actual water quality and sediment of the watershed MRSP diagnosis with a view to managing the water supply" AcquaSed. The

¹ Tecnólogo, mestrando do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP), dbsilva@ipen.br

² Tecnologista: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP), lr Monteiro@ipen.br

³ Química Industrial: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP),

⁴ Professor: Instituto de Botânica

⁵ Professor: Instituto de Botânica

⁶

⁷

reasons for iron and phosphorus allowed the identification of the most favorable to the growth of microorganisms which were discussed alternatives to the use of copper sulfate for controlling the growth of algae.

Keywords: Iron: Phosphorus ratio, Reservoir Guarapiranga

INTRODUÇÃO

A eutrofização de lagos é um problema de abrangência mundial (Theis, et al., 1978; Sondergaard, et al., 2013, Smith, et al., 2009), comprometendo tanto o meio ambiente quanto a qualidade do abastecimento de água, através do aumento da produção de fitoplânctons. Nesse processo o fósforo foi identificado em diversos sistemas como o nutriente limitante na proliferação desses organismos (Sondergaard, et al., 2003). Assim o controle do crescimento desordenado de fitoplânctons está diretamente ligado ao processo de identificar as fontes, diminuir o aporte e controlar a liberação de fósforo em lagos e reservatórios (Bostrom, et al., 1988).

Entretanto a concentração de fósforo nas águas de um lago não é determinada somente pela quantidade do aporte externo de fósforo, mas também pela dinâmica interna. Os sedimentos contribuem de forma direta para a liberação ou a imobilização do fósforo. Sondergaard, et al., 2003 descrevem alguns dos processos que regulam a liberação ou a imobilização de fósforo em lagos eutrofizados, tais como:

- A ressuspensão de fósforo pela agitação de sedimentos em estações chuvosas,
- Os efeitos da temperatura relacionados a processos de oxidação e redução,
- O efeito do pH onde grupos OH competem com o ferro pelo fósforo,
- A presença de óxidos e hidróxidos de ferro que se ligam de forma muito eficiente ao ferro permitindo sua imobilização.

Diversos autores (Sondergaard, et al., 2003; Loh, et al., 2013; Jensen, et al., 1992) demonstraram a relação dinâmica do equilíbrio de ferro, estabelecido entre sedimento e água leva a imobilização do fósforo. Jensen, et al., 1992 demonstrou que a capacidade de retenção do fósforo permanece elevada desde que a razão Fe:P exceda o valor de 15(em massa) e que desde que os valores desta razão permaneçam elevados a liberação de fósforo não ocorrerá. Kleeberg, et al., 2012 discute até mesmo o lançamentos de sais de ferro em lagos mesoeutroficos e eutroficos para o controle da liberação do fósforo.

Em vistas dos relatos de “blooms” de algas na Represa do Guarapiranga, que se iniciaram em 1990 (RODRIGUES, L.L , 2008), que são muitas vezes acompanhados do lançamento de sais de cobre por sua ação algicida, avaliou-se como sendo importante o monitoramento das razões de Fe:P na Represa Guarapiranga, para que se entenda a condição de equilíbrio dinâmico que regula a liberação de fósforo nesse corpo d’água. Uma vez que a Represa Guarapiranga é um dos maiores e mais ameaçados mananciais da RMSP- Região Metropolitana de São Paulo, abastecendo cerca de quatro milhões de pessoas.

ÁREA DE ESTUDO

O Reservatório Guarapiranga foi construído entre 1906 e 1909, destinado à regularização da vazão do Rio Tietê e consequente garantia da geração de energia elétrica na Usina de Santana de Parnaíba. Possui perímetro de 85 km, área de espelho d'água de 26,6 km², profundidades média e máxima de 5,7 m e 13 m, respectivamente. Localiza-se a 23°43'' Latitude Sul, 46°32'' Longitude Oeste e altitude de 740 m. Em 1928 passou a ser utilizado como manancial para abastecimento público da cidade de São Paulo e atualmente é responsável pelo abastecimento de aproximadamente 20% da RMSP, ou seja, 3,7 milhões de pessoas residentes nos bairros de Butantã, Campo Limpo, Morumbi e Santo Amaro na capital e no município de Taboão da Serra, através do fornecimento de 14 m³.s⁻¹ para o Sistema Produtor Guarapiranga, constituído pela estação de tratamento de água Alto da Boa Vista, operada pela SABESP. (PDPA, 2012)

Um dos principais mananciais da região metropolitana de São Paulo, junto com a barragem do Pedreira representa o reservatório mais antigo da região. E engloba as drenagens contribuintes para o rio Tietê, que por sua vez carrega boa parte do sedimento produzido na bacia. (CAMPANGINOLI, 2002)

O reservatório abriga uma região de transição entre a mancha urbana da metrópole e as escarpas da Serra do Mar, ainda recobertas de remanescentes da Mata Atlântica. Incorpora, ao norte, territórios densamente urbanizados, concentrados, principalmente, em torno do lago; e, ao sul, territórios ainda relativamente preservados, compreendendo as cabeceiras dos rios Embu Guaçu e Santa Rita (seu afluente), já próximos à vertente marítima da Serra do Mar. A leste confronta-se com a bacia do Reservatório Billings, também bastante urbanizada no trecho próximo à barragem, e a sudeste, com a bacia do Capivari-Monos, ainda pouco ocupada. A oeste confronta-se com a bacia do rio Cotia. (PDPA, 2012)

MATERIAIS E MÉTODOS

As coletas das amostras de água e de sedimento foram realizadas em março e agosto de 2011, fazendo parte do projeto “Reconstrução paleolimnológica da represa Guarapiranga e diagnóstico da qualidade atual da água e dos sedimentos de mananciais da RMSP com vistas ao gerenciamento do abastecimento” AcquaSed, vigente até 2014. O posicionamento da represa e dos pontos de coleta são mostrados na Figura 1. A denominação dos pontos de coleta, suas coordenadas geográficas a profundidade máxima, a profundidade com o disco de Secchi e com 1% de luz são descritos na Tabela 1. O mapa apresentado na Figura 1 foi empregado para a construção dos mapas temáticos com os perfis de concentração.

Foram coletadas amostras de água superficial meio e fundo em garrafas de polietileno, previamente descontaminadas, conforme recomendações do Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água da Agência Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (Agudo *et al.*, 1987) e as técnicas e métodos de análise, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha, 2005) e/ou adaptados e validados nos laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN (Cotrim, 2006). As amostras foram filtradas por sistema à vácuo, em membranas de 0,45µm, e preservadas com HNO₃ 1:1 (Agudo *et al.*, 1987). Todas as amostras foram armazenadas sob refrigeração à 4°C.

Um amostrador de sedimentos gravimétrico foi empregado na coleta de sedimentos (AMBÜHL, et al., 1975, ESTEVES, et al., 1982) realizando a coleta do sedimento depositado em uma profundidade máxima de 5 cm do fundo. As amostras foram preservada sob refrigeração a 4 °C até o seu processamento. Quando processadas as amostras foram secas a 40 °C em estufas de convecção forçada, moídas em almofariz de ágata e peneiradas a 80 mesh (1 mm). As determinações de ferro dissolvido (Fe_{sol}) em águas, ferro e fósforo totais (Fe_T e P_T) em sedimentos foram realizadas por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES) (Cotrim, 2006). As determinações de fósforo dissolvido (P_{sol}), na forma de orto-fosfato em águas foram realizadas por cromatografia de íons (DX-120, Dionex Corporation, USA). As amostras coletadas foram filtradas com filtro de acetato de celulose 0,45 μ m, mantidas a 4° C, e analisadas em até 24 hs após a coleta. Foram empregadas as colunas analíticas IONPAC AS9-HC e de guarda IONPAC AG9-HC, com supressão auto-regenerativa (supressora ASRS-300, 4 mm, DIONEX). Maiores detalhes dos procedimentos estão disponíveis nos métodos USEPA 300.1 e 300.7.

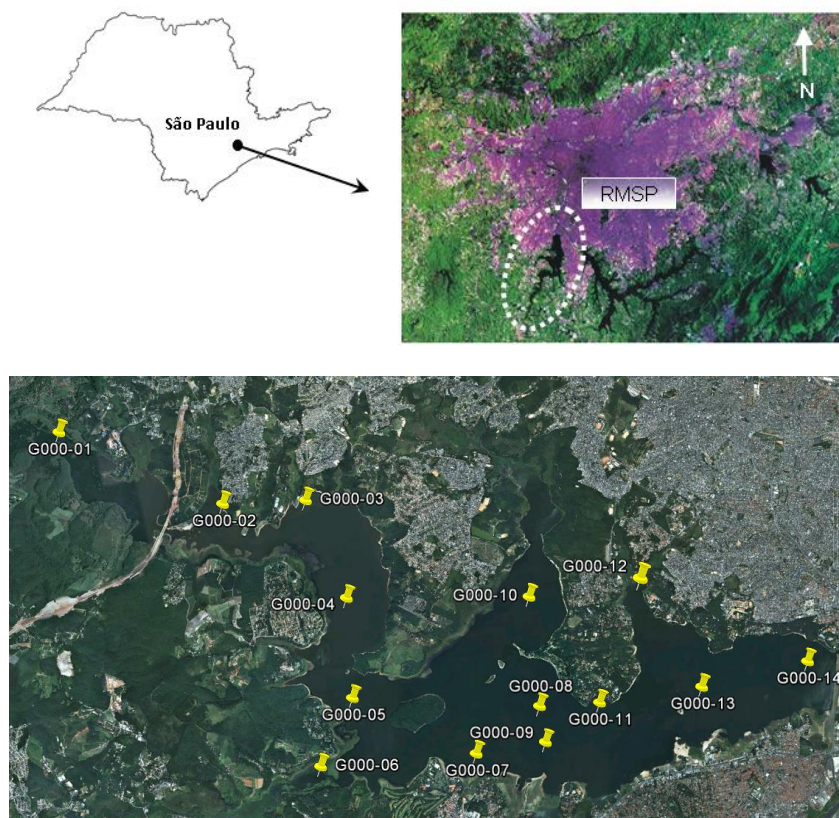


Figura 1: Localização da represa Guarapiranga e a distribuição dos pontos de coleta.

RESULTADOS

O ferro solúvel (Fe_{sol}) foi determinado nas amostras de água nos 14 pontos de coleta distribuídos na Represa Guarapiranga corresponderam a um total de 41 amostras distribuídas em superfície, meio e fundo, quando a profundidade do ponto permitiu. O mapa temático com a distribuição espacial das concentrações de Fe_{sol} é apresentado na Figura 2a. O posicionamento relativo dos pontos (distancias X e Y) usados como referencial na construção de todos os mapas temáticos é o mesmo apresentado na Figura 1. Sendo assim os pontos correspondentes a G000-01 e G106-04 foram os que apresentaram as maiores concentrações

de Fe_{sol} indicando a maior disponibilidade de ferro que possa se ligar ao fósforo. Esta região é descrita como sendo mais protegida, sob a influência do Rio Embu-guaçu, com apenas duas espécies de macrofitas e salvinias e que embora tenha sido possível localizar nas proximidades pontos de lançamentos de esgoto não tratado não há a ocorrência de “blooms” de algas. Quanto ao P_{sol} , apenas dois pontos apresentaram concentrações da ordem de 0,01 a 0,02 $mg.L^{-1}$, estes corresponderam ao ponto G000-06 e G103-12, muito próximos as margens da represa. A estatística das medidas de Fe_{sol} , Fe_T , P_T e $Fe:P$ são apresentadas na Tabela 2.

O mapa temático com a distribuição da concentração de ferro total (Fe_T) determinado nos sedimentos é apresentado na Figura 2b. Indicando que ainda ocorre ferro solúvel nas águas da represa nos pontos G000-01 a G106-04 em concentrações suficientes para se ligar ao fósforo permitindo sua imobilização.

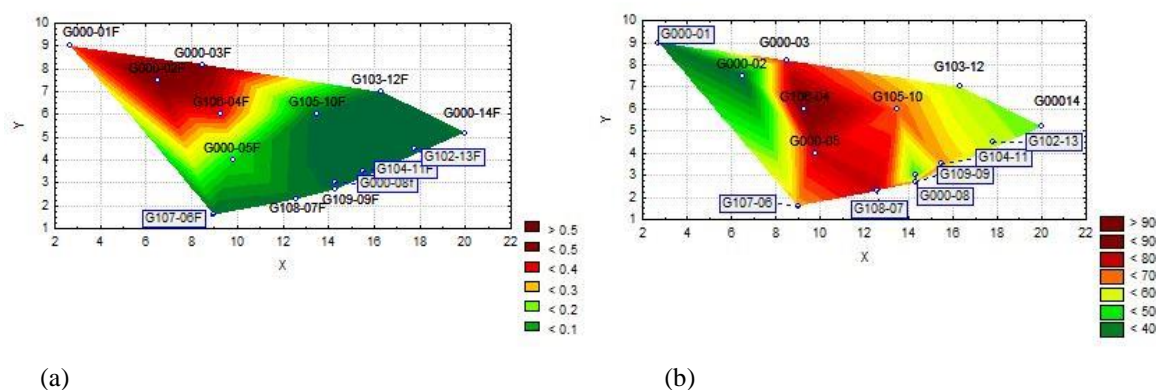


Figura 2: Mapa temático das concentrações de (a) Fe_{sol} em $mg.L^{-1}$ nas amostras de água e de (b) Fe_T em $mg.g^{-1}$ nos sedimentos coletados na represa do Guarapiranga em março de 2011.

O mapa temático com a razão de $Fe:P$ nos sedimentos é apresentado na Figura 4, com os valores médios de 32,84 variando entre 12,88 e 57,43 ($n=14$). Sondergaard, et al., 2003 descreve uma razão $Fe:P$ limitante para a liberação de fósforo dos sedimentos para as águas dos lagos quando os valores desta razão são inferiores a 15. Na Figura 4 a região verde, correspondente as menores razões $Fe:P$, com menor potencial de retenção do fósforo, e portanto mais sujeita a ocorrência dos “blooms” de algas. Assim como o observado durante as coletas, houve a intensa ocorrência de algas nos pontos G000-08 a G000-14. O mesmo comportamento é relatado por Jensen, et al., 1992 que ao estudar quatro lagos na Dinamarca com diferentes composições de Fe e Ca em seus sedimentos observou que ocorria maior liberação de Fósforo quando a razão $Fe:P$ diminuía nos sedimentos. Os valores da razão $Fe:P$ medidos em alguns pontos da represa Guarapiranga e em alguns lagos descritos na literatura são apresentados na Tabela 3.

Na Figura 3 é mostrada a distribuição de P_T nos sedimentos da Represa guarapiranga. Sabe-se que a maior proporção do fósforo nos sedimentos está associada aos metais tais como Al , Fe , Ca e Mn tanto em condições redutoras quanto oxidantes (Kleeberg, et al., 2012). Particularmente em relação ao ferro, na forma Fe^{+3} compostos como o $Fe(OH)_3$ absorvem fortemente o fósforo, formando uma microzona oxidada sobre a superfície do sedimento levando a grandes retenções de fósforo. Na sua forma reduzida o Fe^{+2} se torna solúvel e o fósforo anteriormente associado é liberado. Kleeberg, et al., 2012 relata que em períodos de

estratificação térmica com consumo de oxigênio a redução do ferro a Fe^{+2} leva a liberações de fósforo nas águas dos lagos.

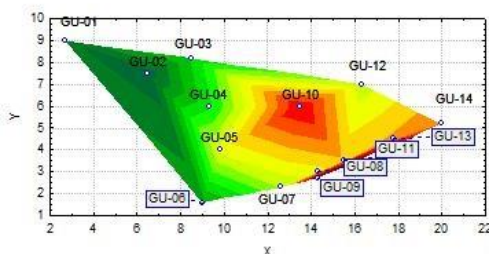


Figura 3: Mapa temático das concentrações de P_T em $mg.g^{-1}$ nos sedimentos coletados na represa do Guarapiranga em março de 2011.

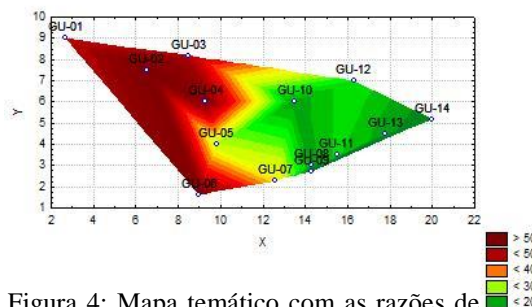


Figura 4: Mapa temático com as razões de Fe:P nos sedimentos coletados na represa do Guarapiranga em março de 2011.

Tabela 3: Estatística descritiva dos valores de Fe_{sol} , Fe_T e P_T .

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	n
Fe_{sol} em $mg.L^{-1}$	0,13	0,01	0,54	0,18	41
Fe_T em $mg.g^{-1}$	62,75	34,22	92,18	16,16	14
P_T em $mg.g^{-1}$	2,42	0,59	5,12	1,22	14
Fe:P	32,84	12,88	57,43	16,48	14

Tabela 4: Comparação entre os valores de Fe_T , P_T e Fe:P observados em alguns pontos da Represa Guarapiranga e de lagos descritos em literatura.

Local	Ano	Fe_T $mg.g^{-1}$	P_T $mg.g^{-1}$	Fe:P em massa	Referência
GU-02	2011	34,22	0,59	58	-
GU-05	2011	77,89	2,57	30,30	-
GU-08	2011	50,50	2,66	18,98	-
GU-09	2011	65,98	5,12	12,89	-
Engelsholm	2000	37	0,74	50	(Sondergaard, et al., 2013)
Hinge	1999	116	3,29	35,3	(Sondergaard, et al., 2013)
Vesterborg	1992	12	1,82	6,6	(Sondergaard, et al., 2013)
Sogard	1996	26	1,5	17,3	(Sondergaard, et al., 2013)
St. Sogard	2000	30	2,93	10,2	(Sondergaard, et al., 2013)
Gundsomagle	2001	11	4,10	2,7	(Sondergaard, et al., 2013)
Arreskov	1992	14	1,3	12,3	(Jensen, et al., 1992)
Kvind	1992	30	3,1	9,67	(Jensen, et al., 1992)
Sobygard	1992	58	6,8	8,5	(Jensen, et al., 1992)

CONCLUSÕES

Devido o impacto causado na qualidade das águas, a tendência de retenção ou de liberação de fósforo gerada através do equilíbrio sedimento-água é um fator importante no estudo de lagos e reservatórios. O mecanismo de liberação de fósforo embora sofra influencia

de vários fatores (re suspensão, pH, Redox, Fe:P, difusão química, bioturbação, mineralização) é dependente das condições específicas de cada lago ou reservatório.

A identificação das áreas do entorno da Represa Guarapiranga próximas as regiões com as menores razões Fe:P são as mais sensíveis a floração de algas. A fim de assegurar a qualidade da água de abastecimento neste reservatório, além de se executar ações de controle nos aportes de P, são indicados também estudo das condições internas da represa. De modo a conhecer as condições que podem remobilizar o fósforo depositado em seus sedimentos.

Neste estudo foram identificadas regiões com razões Fe:P superiores a 30, para as quais não foi observada durante a coleta a presença de algas, e também uma região cuja razão Fe:P se apresentou menor que 20, na qual foi observada a presença abundante de algas. Os resultados das concentrações de Ferro e Fósforo solúveis e totais presentes nas amostras de águas serão comparados também aos valores obtidos nas campanhas 2012 e 2013.

AGRADECIMENTOS

CNEN-SP- Comissão Nacional De Energia Nuclear Conselho De Formação e Capacitação Institucional

IPEN- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CNPQ- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

REFERENCIAS

Agudo, E.G.; Pentead, A.C.; Batalha, B.L. *Guia de coleta e preservação de amostras de água.* São Paulo: CETESB, 1987.

Ambühl, H. e Bühner, H. 1975. Zur technick der Entnahme ungestörter gossproben von seesedimenten: ein verbessertes Bohrlot. *Schwiz. Z. Hidrol.* . 1975, Vols. 37, 175-186.

Bostrom, Bengt, et al. 1988. Exchange of phosphorus accross the sediment-water interface. *Hidrobiologia.* 1988, Vol. 170, pp. 229-244.

Campanginoli, F. A. Aplicação do assoreamento na definição de geoindicadores ambientais em áreas urbanas: exemplo da bacia do alto tietê. 2002. Tese doutorado, escola politécnica da universidade de São Paulo.

Cotrim, M.E.B. *Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeira do Iguape, com vistas ao abastecimento público.* Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. 2006.

Esteves, F.A. e Camargo, A.F.M. 1982. Caracterização de sedimentos de 17 reservatórios do estado de São Paulo com base no teor de feopigmentos, carbono orgânico e nitrogênio orgânico. *Ciência e Cultura* . 1982, Vols. Vol. 34 No#5, 669-674.

Soares, V. M. Aspectos físicos químicos do complexo de Represas Paraibuna-Paritinga, São Paulo. 2011

Jensen, Henning S. e Andresen, Frede O. 1992. Importance of temperature, nitrate and pH for phosphate release from aerobic sediments of four eutrophic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 1992, Vols. 37 (3) 577-589.

Kleeberg, Andreas, Kohler, Antje e Hupfer, Michael. 2012. How effectively does a single or continuous iron supply affect the phosphorus budget of aerated lakes. *J. Soils Sediments.* 2012, Vols. 12:1593-1603.

Loh, Pei Sun, et al. 2013. Evaluating relationships between sediment chemistry and anoxic phosphorus and iron releases across three different water bodies. *Inland Waters.* 2013, Vols. 3 pp. 105-118.

Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Guarapiranga. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/wp/pactodasaguas/files/2011/10/PDPA-Guarapiranga.pdf>. Acesso em: 13 de junho de 2012. São Paulo

Rodrigues, L.L. 2008. “Biodiversidade de Cianobactérias e algas das represas Billings (Braço Taquacetuba) e Guarapiranga, SP, Brasil”. Dissertação de Mestrado,. São Paulo : USP, Instituto de Biociências,, 2008.

Smith, Val H. e Schindler, David W. 2009. Eutrophication science: Where do we go from here? *Trends in ecology and evolution.* Fevereiro de 2009, Vol. 24, 4, pp. 201-207.

Sondergaard, Martin, Bjerring, Rikke e Jeppsen, Erik. 2013. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes. *Hidrobiologia.* 2013, Vol. 710, pp. 95-107.

Sondergaard, Martin, Jensen, Jens Peder e Jeppesen, Erik. 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hidrobiologia.* 2003, Vols. 506-509, pp. 135-145.

Silva, S. A. 2012. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRO E MACROCONSTITUINTES DO SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO ITUPARARANGA/SOROCABA-SP. São Paulo : IPEN, 2012. Dissertação de Mestrado.

Theis, Thomas e McCabe, Peter J. 1978. Phosphorus dynamics in hypereutrophic lake sediments. *Water research.* 1978, Vols. 12: 677-685.

Whately, M & Cunha, P.M. 2006. Guarapiranga 2005 Como e por que São Paulo está perdendo este manancial: resultados do diagnóstico socioambiental participativo da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga. ISA – Instituto Socioambiental, 51p.