

DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES DE FÓSFORO NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DOS PRINCIPAIS RIOS DA CIDADE DE SÃO ROQUE/SP.

DETERMINATION OF PHOSPHORUS FRACTIONS IN THE SURFACE SEDIMENT OF THE MAIN RIVERS OF THE CITY OF SÃO ROQUE /SP.

Sâmia Rafaela Maracaípe Lima^{a}, Mainara G. Faustino^a, Eddy B. dos Santos^a, Tatiane B. S. C. da Silva^a; Maria A. F. Pires^a; Marycel E. B. Cotrim^a.*

^a Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/ SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000 São Paulo – SP – Brasil.

RESUMO

Este estudo apresenta a distribuição espacial e sazonal das espécies químicas do fósforo nos sedimentos superficiais dos principais rios da cidade de São Roque/ SP, avaliando possíveis impactos antrópicos que possam afetar a qualidade das águas. O método analítico utilizado foi o Protocolo desenvolvido pelo Standards, Measurements and Testing (SMT), que fracionou o fósforo em total (PT), orgânico (PO), inorgânico (PI), não apatítico (PINA) e apatítico (PIA). Avaliaram-se 4 pontos amostrais em dois períodos (março e julho) de 2017. Além dos parâmetros físico-químicos: granulometria, pH, e matéria orgânica. As maiores concentrações de P ocorreram no rio Guaçu (ponto G4) para os dois períodos analisados. Os teores de PI foram maiores que de PO na maioria dos pontos. De acordo com a Resolução CONAMA 344/04, os rios não apresentaram condições favoráveis à eutrofização, todavia o lançamento de efluentes domésticos nos corpos d'água possui grande potencial poluidor, sugerindo que os sedimentos deste corpo hídrico apresentam contribuição antrópica por estoques de fósforo inorgânico.

Palavras Chave – Fracionamento, Fósforo, Sedimento, Rios e São Roque/SP.

ABSTRACT

This study presents the spatial and seasonal distribution of the phosphorus chemical species in the surface sediments of the main rivers of the city of São Roque / SP, evaluating possible anthropic impacts that may affect water quality. The analytical method used was the protocol developed by the Standards, Measurements and Testing (SMT), which fractionated total phosphorus (PT), organic (PO), inorganic (PI), non-apatite (PINA) and apatite (PIA). Four sampling points were evaluated in two periods (March and July) of 2017. In addition to the physical-chemical parameters: granulometry, pH, and organic matter. The latter being the main environmental parameter correlated to phosphorus fractions. The highest concentrations of P occurred in the Guaçu River (point G4) for the two periods analysed. The levels of PI were higher than those of PO at most points. According to CONAMA Resolution 344/04, the rivers did not present favourable conditions for eutrophication, however, the discharge of domestic effluents into water bodies has a great polluting potential, suggesting that the sediments of this water body present anthropogenic contribution by inorganic phosphorus.

Keywords – Fractionation, Phosphorus, Sediment, Rivers and São Roque / SP.

* *Autor para correspondência. Corresponding author.*
E-mail: samiamaracaibe@usp.br (Eng.)

1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida na terra, porém atua como um fator limitante na produção primária dos ecossistemas aquáticos, podendo conduzir a eutrofização, que gera modificações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio, com perdas da sua produtividade e biodiversidade (PROTAZIO et al., 2004). Neste sentido, estudos do fósforo em ambientes aquáticos são primordiais devido aos problemas ocasionados pelas cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais produzidos nos centros urbanos, degradando os corpos d'água.

Muitos são os estudos relacionados às formas de fósforo nos sedimentos aquáticos, porém a maioria contempla somente a determinação do fósforo total (PROTAZIO et al., 2004). A fim de compreender melhor os processos biogeoquímicos que controlam os níveis de fósforo biodisponíveis no ambiente procura-se conhecer as frações em que este elemento se encontra no leito sedimentar. Logo, a partição geoquímica da fração total nas formas orgânica e inorgânica, como também o detalhamento de tais frações, proporciona uma noção mais completa da dinâmica do elemento fósforo no sedimento (RUTTENBERG, 2005).

De acordo com a resolução nº 344/2004 do CONAMA que estabelece diretrizes gerais para a avaliação do sedimento, recomenda-se como valor alerta para fósforo total a concentração de 2000 mg.kg⁻¹. Entretanto, muitos autores discordam desse valor proposto, por se tratar de um valor elevado, afirmam não condizer com a realidade brasileira. Cazati (2010) e Zhang et al., (2008), propõe os seguintes valores para avaliar o índice de poluição nos sedimentos: não poluído, concentrações menores que 500 mg.kg⁻¹; moderadamente poluído, concentrações entre 500 e 1300 mg.kg⁻¹; e altamente poluído, concentração maior que 1300 mg.kg⁻¹.

Nesse contexto, o município de São Roque devido possuir nascentes, represas e rios de grande importância pra toda região, também são os principais receptores de águas pluviais e de efluentes que não apresentam nenhum tratamento prévio até serem lançados em seus cursos d'água. Sendo assim, este estudo objetivou determinar a distribuição espacial e sazonal das espécies químicas do fósforo, sendo o Fósforo Inorgânico Não-Apatítico (fósforo ligado aos óxidos/hidróxidos de ferro/alumínio), Fósforo Inorgânico Apatítico (fósforo ligado ao cálcio) e Fósforo Inorgânico, e da matéria orgânica, nos sedimentos superficiais dos principais rios da cidade de São Roque/SP a fim de verificar suas interações com as características físicas e químicas do sedimento, além dos demais impactos antrópicos que possam implicar na qualidade das águas dos rios.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização da Área de Estudo

A cidade de São Roque situada a aproximadamente 60 km da capital São Paulo, possui rios, nascentes e represas de grande importância para toda região. Tem sede na UGRHI-10 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos) – Sorocaba/Médio Tietê, estabelecida pela Lei nº 7.663/91. A UGRHI-10 – que abrange trinta e quatro municípios, dos quais dezesseis, como é o caso de São Roque, estão inseridos na Bacia do Médio Tietê Superior (SÃO ROQUE, 2005). A rede hidrográfica de São Roque contempla os rios Aracaí, Carambeí e Guaçu, que se destacam por correrem na região central do município e por serem pontos de despejos da maioria dos efluentes produzidos pelo município. As nascentes do rio Aracaí são formadas na região dos bairros Ponte Lavrada, Mailasque e Alto da Serra. Seu uso nessa região é para fins de abastecimento agropecuário e como destino final de esgoto doméstico. O rio Carambeí é formado por nascentes que se originam na região dos bairros Vinhedo, Canguera e Carmo, é utilizado para fins de abastecimento agropecuário e também tem como destino final despejos de esgoto doméstico. O rio Guaçu, recebe este nome a partir da confluência dos rios Carambeí e Aracaí no cruzamento das avenidas Antonino Dias Bastos e John Kennedy, na região central de São Roque (SANTOS, 2014). É possível observar na Figura 1 abaixo a principal rede hidrográfica da região, bem como os pontos onde foram realizadas as coletas.

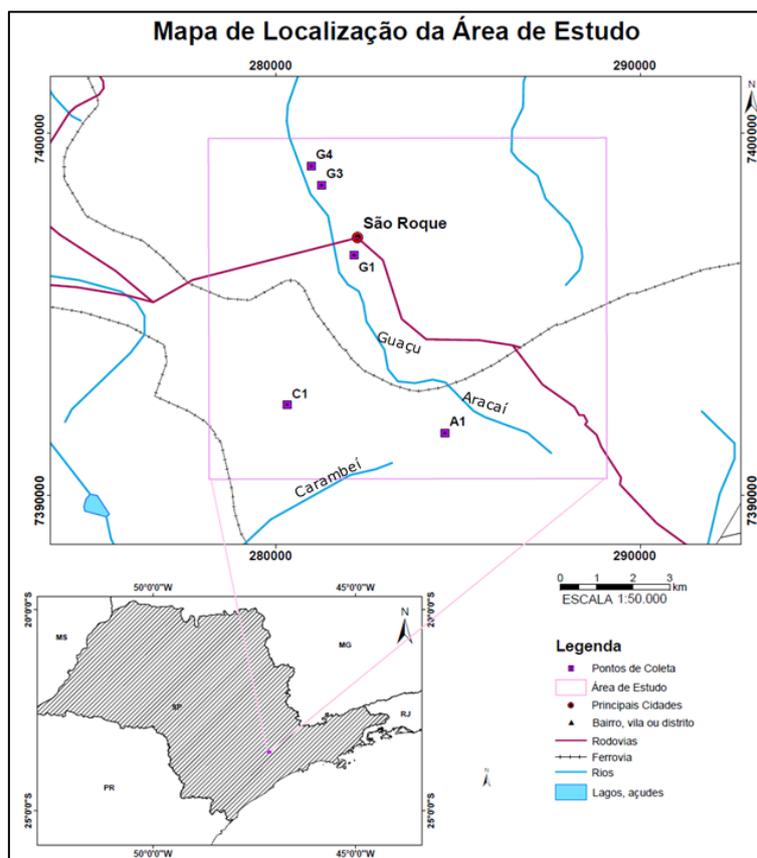


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo e pontos amostrais

2.2 Coleta e Preparo das Amostras

2.2.1 Coletas

As coletas foram realizadas no Município de São Roque - SP em março de 2017 (período de maior precipitação) e julho de 2017 (período de menor precipitação). As coletas foram realizadas em 4 pontos amostrais sendo dois pontos a montante dos rios Aracá e Carambeí e dois pontos no rio Guaçu, um na região central do município e outro ponto a jusante da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) São Roque em construção. O Quadro 1 descreve as informações e características dos pontos amostrais.

Quadro 1 - Características locais das amostras de sedimentos coletadas e respectivas coordenadas geográficas.

LOCAL DE COLETA	PONTOS AMOSTRAIS	COORDENADAS GEOGRÁFICAS	CARACTERÍSTICAS DOS LOCAIS
Aracá	A ₁	23°34'14.52"S 47° 6'36.42"O	Ponto a montante do rio Aracá
Carambeí	C ₁	23°33'47.28"S 47° 9'8.70"O	Ponto a montante do rio Carambeí
Guaçu (Ponto 1)	G ₁	23°31'33.71"S 47° 8'1.86"O	Congruência entre os rios Aracá e Carambeí.
Guaçu (Ponto 4)	G ₄	23°30'13.20"S 47° 8'41.88"O	Ponto jusante da ETE em construção

As coletas foram realizadas seguindo procedimentos de coleta e amostragem do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB; ANA, 2011). As amostras coletadas foram acondicionadas em frascos plásticos herméticos devidamente identificados e levados aos

laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN/CNEN-SP para conservação, armazenamento e análise das amostras. No laboratório, as amostras foram transferidas para recipientes adequados e levadas em estufa com circulação forçada de ar a 60°C, para obtenção do material seco.

2.2.2 Análises físico-químicas

Os teores de matéria orgânica e de umidade foram determinados segundo a metodologia proposta por Cotta (2003). O teor de matéria orgânica foi determinado pelo método de calcinação em mufla a 550 °C, por 4 horas. O teor de umidade foi determinado para as faixas de temperatura de 60-65 °C por 36 h e depois a 100-110°C por 24 h em estufa. A granulometria foi determinada pela técnica de peneiramento, utilizando o conjunto de peneiras NBR nos tamanhos 10,18, 35, 60, 120 e 230, com abertura de 2, 1, 0,5, 0,250, 0,125, 0,063 mm, conforme a norma L6.160 (CETESB, 1995). Os valores de pH foram determinados segundo o método EMBRAPA (2011), medindo pH do sobrenadante das misturas sedimento/KCl (1N) e sedimento/H₂O na proporção 10 mL:25 mL (sedimento:solução) utilizando um medidor de pH.

2.2.3 Fracionamento de Fósforo no Sedimento

As frações do fósforo (P) foram obtidas pelo protocolo harmonizador de fracionamento de fósforo em sedimentos de água doce utilizado pelo "Standards, Measurements and Testing (SMT) programme" estabelecido pela Comissão Européia em 1996. O fracionamento foi realizado em triplicata para as amostras coletadas. Na Figura 2 apresenta-se um fluxograma do processo analítico.

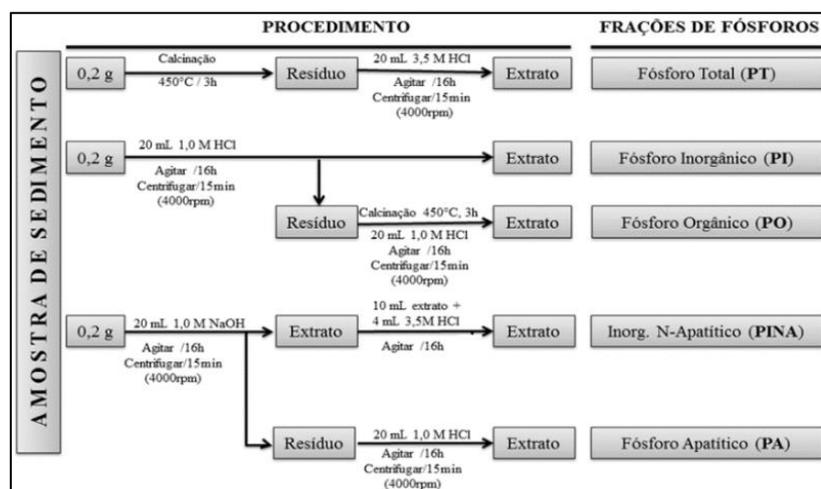


Figura 2. Fluxograma de determinação das frações de fósforo em sedimento proposta pelo "Standards, Measurements and Testing Programme" (Protocolo SMT) e descrita por Jesus, (2013)

O método é um procedimento não sequencial que produz cinco frações de P: total (PT), orgânico (PO), inorgânico (PI), apatítico (PIA) e não-apatítico (PINA). A concentração de P em cada fração foi determinada por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES). O equipamento utilizado foi Spectro Flame M120 E – Spectro. Utilizou-se o método da curva analítica na determinação do elemento. Para avaliação da metodologia foi utilizado o material de referência certificado BCR® 684 (EC/JRC-IRMM) do Instituto de Referência Materiais e Medições (IRMM). Obteve-se uma recuperação média de 94% para todas as frações.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características Físico-Químicas dos Sedimentos

3.1.1 Teor de Umidade

Na Figura 3 apresenta-se a distribuição do teor de umidade dos sedimentos nas estações amostrais nos períodos de março e julho de 2017. No período de maior precipitação, observou-se uma variação de umidade entre 20% a 22%, sendo A1 o ponto com maior teor de umidade (22%) seguido do G4 (21%). No período de menor precipitação, a umidade variou de 16% a 28%, sendo o ponto G4 com maior teor de umidade (28%). De acordo com a CETESB, (2009), o teor de umidade do sedimento indica a presença de substâncias higroscópicas, sendo que valores elevados estão geralmente associados a sedimentos finos (silte e argila), resultando em uma maior possibilidade de retenção de contaminantes presentes na bacia de drenagem e que potencialmente tenham atingido essa matriz limnológica. O teor de umidade para julho variou bastante entre os pontos amostrais, já para março a variação foi menor. No entanto, observa-se que o ponto G4 foi o que apresentou maior teor de umidade no período de menor precipitação. Logo, pode-se concluir que neste ponto há presença de sedimentos finos, podendo reter mais poluentes que os demais.

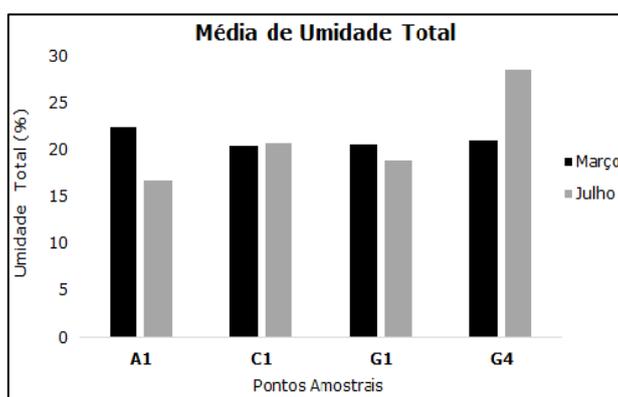


Figura 3. Umidade Total dos pontos coletados em março e julho de 2017

3.1.2 Granulometria

A figura 4 apresenta a variação granulométrica dos sedimentos para os dois períodos coletados. A fração areia foi predominante em todos os pontos amostrais nos dois períodos, e o ponto G4 apresentou maior porcentagem da fração silte/argila que os demais. O teor de finos foi aproximadamente 5% e 8% para março e julho respectivamente. Elevadas quantidades de silte e argila e menores teores de areia, configuram uma significativa possibilidade de se encontrar contaminantes que possibilitam verificar a qualidade do sedimento presente no corpo hídrico (CETESB, 2009). Logo, este resultado corrobora com os obtidos para o teor de umidade (Figura 3) que apresentou maior presença de sedimentos finos no ponto em questão.

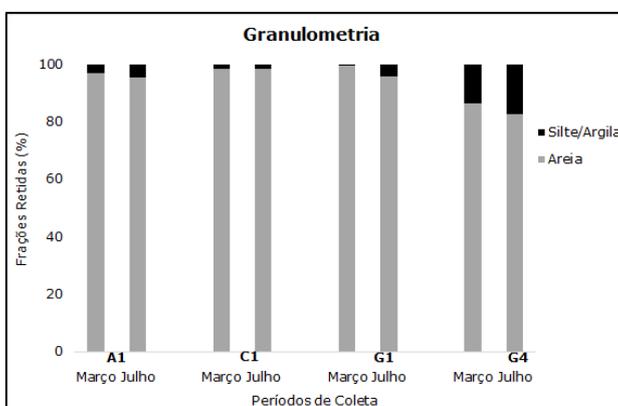


Figura 4. Análise granulométrica dos rios Aracaí, Carambeí e rio Guaçu

3.1.3 Matéria Orgânica (M.O)

As porcentagens encontradas para os dois períodos (Figura 5), mostram que os teores de M.O variaram, apresentando os maiores teores médios no ponto G4 nos dois períodos de amostragem. No entanto, durante o mês de março, os valores foram menores que 10% caracterizando sedimentos inorgânicos em todos os pontos. Já para o mês de julho, os teores de M.O no ponto G4 foram superiores. De acordo com Esteves, (1988) quando os sedimentos apresentam valores de matéria orgânica acima de 10% são considerados orgânicos, e abaixo de 10% são considerados sedimentos inorgânicos ou minerais, com predominância de sílica, argila e compostos como cálcio, ferro, manganês e outros. O aumento da carga de M.O no ponto G4 no mês de julho indica que ocorre um acúmulo de matéria orgânica nesta área no período de menor precipitação. Esse ponto amostral está localizado a jusante de todos os outros recebendo maior aporte do descarte de efluente doméstico sem tratamento.

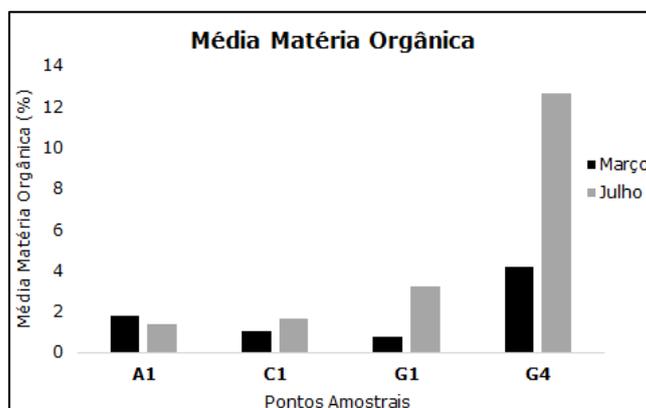


Figura 5. Distribuição do teor de M.O presente nos rios Aracaí, Carambeí e rio Guaçu

3.1.4 Análise do pH

Na figura 6 apresenta-se a distribuição de pH e de temperatura nos principais rios do município estudado. Os valores de pH variaram de 7,1 a 7,7 para o período de maior precipitação e 6,8 a 7,1 para o de menor precipitação. A temperatura apresentou variação entre os períodos coletados, variando de 19,6 a 20,9 °C em março e de 17,1 a 18,1 °C em julho, que é um mês com menores temperaturas para todo o Estado. Segundo Cotta, (2003) o pH dos solos brasileiros variam entre 4 e 7,5. A avaliação desses parâmetros é extremamente importante, pois estão diretamente associados aos processos de adsorção/dessorção de fósforo.

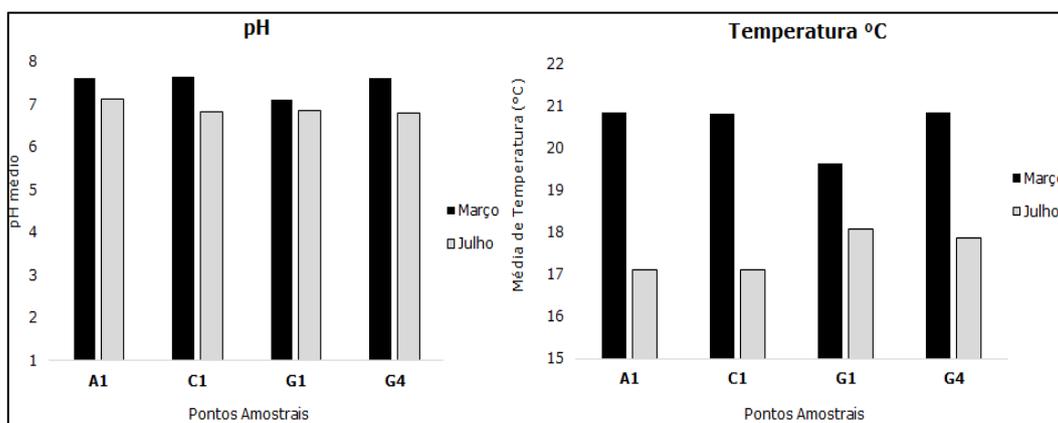


Figura 6. Valores de temperatura e pH nos rios Aracaí, Carambeí e rio Guaçu

3.2 Fracionamento do Fósforo (P)

Os teores de P nas diversas frações de sedimento para os dois períodos de coletas podem ser observados na Figura 7. Onde, nas frações de PT, observou-se que a maior concentração foi no ponto G4 tanto para março com $456,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ quanto para julho com $436,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Os outros pontos apresentaram menores concentrações. Com esse resultado pode-se afirmar que os valores encontram-se muito abaixo do estabelecido na resolução CONAMA 344/2004, no entanto, somente o teor PT não é possível determinar a degradação de um sistema aquático, pois a ele contém P na forma apatítico, que é relativamente estável e inerte. Na avaliação de um sistema poluído, faz-se necessário a determinação nas formas orgânica e inorgânica.

A distribuição da fração orgânica de P (PO) foi também maior para o ponto G4 nos dois períodos coletados, com 108 mg.kg^{-1} de PO para março e $178,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ para julho. Observam-se concentrações bem menores nos outros 3 pontos. A porcentagem da fração de PO em relação ao PT no ponto G4 foi de 24% e 40,8% para os dois períodos respectivamente, sendo esse último mais significativo possivelmente por ser um período com menor precipitação levando a um maior acúmulo de matéria orgânica no sedimento carreado, e também por ser um ponto a jusante de todos os outros dos outros pontos amostrais recebendo as maiores contribuições.

A fração inorgânica (PI) corresponde às frações ligadas aos óxidos /hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, associado ao cálcio e material orgânico (NUNES,2013). Porém, nem todas as formas estão disponíveis: a fração ligada ao cálcio é denominada de apatítico (PIA); a fração inorgânica não apatítica (PINA) corresponde aos óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio. A maior concentração de PI também foi observada no ponto G4, com valores de $288,2$ e $191,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente. Logo, a concentração do PI adsorvido ao sedimento no ponto G4 foi alta para as duas coletas e para os dois períodos.

Os valores encontrados para fração inorgânica apatítica (PIA) foram expressivos para o ponto G4 com $250,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ durante o mês de março, mostrando uma quantidade razoável de P estável nesses rios já que o PIA, representa os íons de ortofosfatos incluídos na estrutura cristalina da apatita não sendo, portanto, biodisponível (SPAN, 1990). Para o mês de julho o G4 também obteve maiores concentrações ($45,6 \text{ mg.kg}^{-1}$) em relação aos demais pontos, no entanto bem inferior quando compara-se as duas coletas. A distribuição espacial da fração inorgânica não apatítica (PINA) foi maior para G1 com $55,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o período de maior precipitação. Para o período de menor precipitação a maior concentração foi no G4 com $211,7 \text{ mg.kg}^{-1}$. Isso representa em grande parte os íons de ortofosfatos de origem antropogênica adsorvidos sobre os hidróxidos de ferro e alumínio, com os quais formam complexos (GACHTER et al 1998).

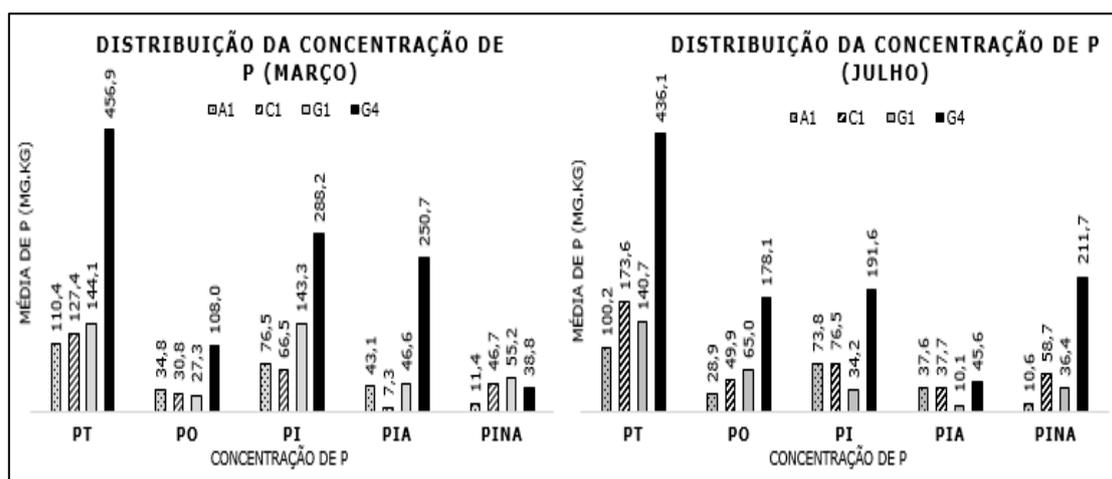


Figura 7 - Concentrações de P nas amostras de sedimentos nos meses de março e julho de 2017

4 CONCLUSÕES

No presente estudo, foram realizadas análises do teor de fósforo total e suas frações geoquímicas nos rios Aracaí, Carambeí e em dois pontos do rio Guaçú. As maiores concentrações de P foram observadas no ponto G4. Os pontos A1 e C1 apresentaram menores concentrações porque estão localizados em áreas com pouca ocupação urbana, não recebendo a mesma quantidade de esgoto que os demais. Já os pontos G3 e G4 são os que recebem maiores aportes de esgoto doméstico, porém com valores abaixo do estabelecido pela resolução CONAMA 344/04 para rios poluídos com valor de alerta superiores a 2000 mg.kg⁻¹. Pelos resultados de fósforo orgânico encontrados é possível afirmar que os principais rios do município de São Roque ainda não possuem condições favoráveis à eutrofização, todavia o lançamento de efluentes domésticos no seu ambiente possui grande potencial poluidor e os resultados deste trabalho sugerem que os sedimentos deste corpo hídrico apresentam contribuição antrópica por estoques de fósforo inorgânico. Logo, o estudo das espécies de fósforo no município de São Roque contribui com informações sobre a qualidade dos sedimentos dos principais corpos d'água da região e também evidencia o potencial de deposição de fósforo no sedimento de seus principais rios.

REFERÊNCIAS

- BCR Information. The certification of the extractable contents (mass fraction) of phosphorus in freshwater sediments following a five-step extraction procedure, European Commission, 2001.
- BRASIL. Resolução CONAMA 344 de 25 de março de 2004. Brasília, DF, 2004.
- CAZATI, C. A. Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá. 2010. 95f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos) – Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná – PR, 2010.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Sedimentos – Determinação da distribuição granulométrica. L6 160, São Paulo: CETESB 1995.
- CETESB & ANA. 2011. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas. Brasília, 2ª Edição: s.n., 2011.
- CLAESSEN, M.E.C. Manual de Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos EMBRAPA, 1997. p.83.
- COTTA, J. A. de O. Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR). Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo, 130 p., 2003.
- JESUS, E. T. DISTRIBUTION AND FRACTIONING OF PHOSPHORUS IN SEDIMENTS OF MANGROVE OF THE TIBIRI RIVER ESTUARY IN THE ISLAND MARANHAO, AMAZON REGION. 2013. 59 f. Dissertação (Mestrado em QUÍMICA) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.
- ESTEVES, F.A. Fundamentos de Limnologia. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 602p., 1988.
- MORAIS, J. L. R.; VIANA, M. A.; COELHO, R. S. Avaliação dos Índices de Qualidade das Águas dos Principais rios do Município de São Roque, Sp. Scientia Vitae, v. 2, p. 40-49, 2015.
- NUNES, M. L. F. Distribuição e fracionamento do fósforo nos sedimentos dos rios Bacanga e Anil na Ilha do Maranhão. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão. São Luís, 2013.
- PROTAZIO, L. TANAKA S.M.C.N.; CAVALCANTE, P.R.S. Avaliação de procedimentos de extração sequencial de fósforo em sedimento. São Luis-MA, Universidade Federal do Maranhão - UFMA. Revista Analytica, nº 08, 2004.
- RUTTENBERG, K. C. (2005). The global phosphorus cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). Treatise on geochemistry. Amsterdam: Elsevier Publishers, v.8, 585p. 2005.
- SANTOS, E. B. Análise da Qualidade da Água de rios do Município de São Roque/SP. [Trabalho de Conclusão do Curso de Licenciatura em Ciências Biológicas]. Instituto Federal de São Paulo. São Roque, 2014.
- ZHANG, R.; WU, F.; LIU, C.; FU, P.; LI, W.; Wang, L.; GUO, J. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. Environmental Pollution, v. 152, p. 366-372, 2008.