

CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DOS ESTOQUES DE METAIS PESADOS CONTAMINANTES E NUTRIENTES DE TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO E PARTICULADOS DO RESERVATÓRIO DO GUARAPIRANGA, R.M.S.P.

Elide Patella⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Mackenzie, Mestre em Ciência da Engenharia Ambiental da Universidade São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. Trabalhou no Controle de Qualidade de Mananciais na SABESP. Atualmente é Gerente da Divisão de Controle Sanitário Centro - SABESP atuando no Controle de Qualidade de Água de Abastecimento na região central da R.M.S.P.



Antonio A. Mozeto

Professor Adjunto do Departamento de Química da UFSCar, coordenador do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. PhD em Ciência da Terra pela Universidade de Waterloo, Canadá. Desenvolve pesquisa em ciclagem biogeoquímica de nutrientes e contaminantes (metais pesados) em ecossistemas aquáticos (rios e lagos de planícies de inundação, mananciais e represas) do Estado de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Av. do Estado, 561 - Bom Retiro - São Paulo - SP - CEP: 01107-000 - Brasil - Tel: (011) 225-3824 - Fax: (011) 227-4458 - e-mail: sabmcec@sysnetway.com.br

RESUMO

Os sedimentos e particulados de ambientes aquáticos são considerados compartimentos de geoacumulação preferencial de muitas espécies químicas orgânica e inorgânicas, contaminantes ou nutrientes. O objeto de estudo é a represa do Guarapiranga, região metropolitana de São Paulo, uma das áreas de maior densidade populacional do Globo. Este trabalho explorando este princípio, avaliou a geoacumulação de metais pesados (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn e Hg) na forma de elementos potencialmente biodisponível, (extração com HCl 0,1M) e nutrientes totais (C, N e P, neste último sua especiação). Os sedimentos foram coletados na forma de testemunhos curtos enquanto os particulados através de armadilhas de sedimentação num período hidrológico completo (janeiro/96 a fevereiro/97), em três pontos amostrais distribuído longitudinalmente na represa estudada. Os resultados obtidos dão conta de expressiva geoacumulação dos elementos estudados refletindo um progressivo uso e ocupação dos solos da bacia de drenagem, especialmente da ocupação urbana. Embora não se disponha ainda da geocronologia de deposição de sedimentos, as concentrações desses elementos aumentam mais significativamente a partir da profundidade de cerca de 15 cm até a interface água-sedimento, o que deve coincidir com o início da revolução industrial no Brasil (década de 50). Os particulados são também bastante enriquecidos nestes elementos. O papel desta geoacumulação é discutido em função da qualidade da água deste importante manancial para cidade de São Paulo.

PALAVRAS-CHAVE: Biogeoquímica, Metais Pesados, Nutrientes, Sedimentos, Guarapiranga, Particulados.

INTRODUÇÃO

O monitoramento da qualidade da água de ambientes aquáticos lacustres, especialmente em reservatórios utilizados para suprimento de água ao uso público na Brasil, se resume em medições de parâmetros físico-químicos, fito e zooplâncton na coluna d'água. Controla-se a entrada da água, através dos rios com uma carga excessiva de poluição, com grandes consequências como "blum" de algas e sua dispersão até chegar nos processos de tratamento, onde há uma grande dificuldade de se obter qualidade desejável para seu consumo. A caracterização, influência e interação do sedimento de fundo e do material particulado suspenso nesses ambientes é vital para uma real avaliação da evolução da qualidade.

Há pouco mais de 50 anos, C. H. Mortimer (Mortimer, 1941; Mortimer, 1942) verificou através dos clássicos e excelentes experimentos realizados nos lagos da região de Distrito dos Lagos da Inglaterra, que o sedimento de fundo de ambientes aquáticos lênticos tem participação efetiva no intercâmbio de nutrientes e outras substâncias com a coluna d'água.

Um bom tempo se passou para que as descobertas e os ensinamentos básicos de Mortimer fossem aplicados e estendidos para se entender que o compartimento sedimento não é só um sítio integrador dos "produtos" gerados na coluna d'água e daqueles com origem nas bacias hidrográficas, mas um compartimento que reprocessa esses materiais e que pode alterar a qualidade da coluna d'água. Especialmente em ambientes onde a coluna d'água possui pouca profundidade, a taxa de intercâmbio de espécies solúveis pode até dobrar devido a ação dos ventos que provoca a ressuspensão dos sedimentos. (Zicker et al., 1956).

Este trabalho desenvolve um estudo sobre a biogeoquímica dos sedimentos e particulados do reservatório Guarapiranga. Este reservatório faz parte da Bacia do Tietê (23°41' Lat. e 46°43' Log.), é um dos mais importantes mananciais da região metropolitana de São Paulo, fornecendo 25 % da água consumida, atendendo aproximadamente 3,5 milhões de habitantes. O reservatório Guarapiranga foi construído entre 1906 a 1908, com bacia de drenagem de 630 km² e área 33 km² sua vazão média retirada para tratamento é atualmente de 16 m³/s (SABESP, 1997), localizado em uma área de grande densidade populacional que vem experimentando um crescente processo de eutrofização.

METODOLOGIAS

Armadilhas de sedimentação foram instaladas em três pontos estratégicos da coluna d'água da represa, para coleta de material particulado para análise de nutrientes totais como carbono (TOC analyzer da Shimadzu - TOC 5000 + SSM 5000 A), nitrogênio (digestão Kjeldhal + FIA colorimétrico) e fósforo (digestão Andersen + FIA colorimétrico) e dos metais biodisponível (Pb, Cu, Cr, Cd, Ni e Zn), extraídos com solução de HCl 0,1 M. As amostras foram obtidas durante um período hidrológico completo (jan/96 a fev/97), deixadas em um período de 12 a 25 dias.

Testemunhos de sedimentos (14 e 22 cm de comprimento) foram coletados em uma única data, com auxílio de um coletor tubular de acrílico do tipo gravidade (Ambuhl & Buhner, 1975) e sub amostras foram fatiadas a cada centímetro e processadas para os mesmos analitos e pontos de coleta. Análises de sulfetos volatilizáveis por acidificação (extração HCl 0,1 M + FIA colorimétrico), potencial redox (eletrodo de Pt-Ag/AgCl (s)) e especiação de fósforo como o Porg e Pinorg ($P_{Fe-Al} + P_{Ca}$) (Silva, 1997) também foram realizadas. O mercúrio total (digestão H_2SO_4 , HNO_3 , $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$ e Hidroxilamina + FIA/AAS-vapor à frio) também foi analisado no sedimento do ponto de captação do reservatório (GU-101).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para efeito de comparação, no que diz respeito aos metais pesados, foram adotados valores das concentrações de metais pesados presentes no *folhelho médio mundial* (e.g., Turekian) (Tabela 1) que referem-se à concentrações totais de metais e não à fração potencialmente biodisponível analisada neste trabalho, portanto o analisado neste trabalho representa somente uma parcela do conteúdo total dos metais existentes nos sedimentos e no material particulado suspenso do ambiente estudado. Para os demais analitos adotaram-se diferentes valores de ambientes que aqui são considerados referências, constantes na literatura (bibliografias citadas no texto). Estas referências só foram utilizadas devido a completa inexistência de concentrações de metais e nutrientes que mais adequadamente representasse o ambiente em estudo. Coletas de testemunhos longos (3 a 5 m) na própria área de estudo, representando assim períodos pregressos às mudanças ocorridas são mais adequadas para serem utilizados como referências.

Tabela 1: Valores do folhelho médio mundial.

Metais	Folhelho Médio (mg/kg)
Cd	0.3
Cr	90
Ni	68
Pb	20
Cu	45
Zn	95

As concentrações dos metais *biodisponível* (também chamados de *fracamente ligados*) nos sedimento e particulados da represa estudada estão, em geral, acima dos valores do *folhelho médio mundial* (Tabela 1) (Turekian, 1961). As concentrações de Cu na camada superficial do sedimento principalmente próximo a barragem (GU-101), são altas (3103 mg/kg no sedimento – Figura 1), devido ao uso do sulfato de cobre como algicida neste ambiente. Neste mesmo ponto amostral, as concentrações de Pb (104 mg/kg), Cd (1.1 mg/kg), e Zn (59,4 mg/kg) também são altas devido ao transporte de sedimentos contaminados das áreas à montante da bacia do reservatório (Figura 1). Em geral, os perfis de concentrações de metais mostram um significativo aumento das camadas mais profundas à superfície (Figura 1). O pico de concentração de mercúrio total

encontrado (110 µg/kg) no perfil do ponto de captação está muito abaixo ao *folhelho médio mundial* (Turekian, 1961) indicando uma provável toxicidade pequena deste elemento. Ao contrário dos resultados encontrados em dois ambientes impactados como o sistema Tietê (Bevilacqua, 1996) e Represa Billings (Mozeto et al., 1998) onde se observa uma estreita correlação positiva entre os valores de potencial redox (E_H) e o sulfeto volatilizável por acidificação do sedimento do fundo permitindo considerar que o sistema de sulfetos dissolvidos exerce uma forte influência no controle da liberação de metais pesados, nenhuma correlação foi verificada entre os valores na represa Guarapiranga, neste caso os valores encontrados são baixos e outras fases (por exemplo carbono orgânico dissolvido) que não a do sulfeto podem estar controlando o E_H .

Os particulados mostram também altas concentrações de metais; com valores típicos nas faixas: Pb (30-800 mg/kg); Cu (40-8000 mg/kg); Cd (0,5-3,9 mg/kg); e Zn (30-150 mg/kg) com algumas exceções como Cr (0,7-18 mg/kg) e Ni (2,5-39 mg/kg) que estão abaixo do *folhelho médio mundial* (Figuras 2, 3 e 4).

As concentrações de nutrientes totais nos sedimentos e particulados são típicos de ambientes eutróficos principalmente se comparados com referências, para carbono 0,30% (Esteves & Camargo, 1982; Bevilacqua, 1996), nitrogênio 0,29% (Esteves & Camargo, 1982) e fósforo 0,069% (Ferreira, 1993; Martinelli, 1986; Albuquerque, 1992). Os particulados em especial são mais enriquecidos em C (5,5-13 %), N (0,4-1,9 %) e P (0,16-0,30 %) que os sedimentos e mostram fortes variações estacionais, que não estão aparentemente acopladas à distribuição das chuvas na bacia, com exceção do N (Figura 6). Os perfis de nutrientes nos sedimentos mostram também um aumento nas concentrações do fundo à superfície (Figura 5). Das análises de especiação do fósforo verificamos que 57% do fósforo está na forma biodisponível, na forma de P_{Fe-Al} , sugerindo a manutenção de altas taxas de: (1) produtividade do fitoplâncton e (2) liberação de fósforo para a coluna d'água (Tabela 2).

Tabela 2: Percentual da fração de P potencialmente biodisponível do sedimento de fundo em relação ao P inorgânico (os valores em parênteses correspondem a média dos testemunhos).

Pontos	$(P_{inorg}/P_{Fe/Al}) \times 100$
GU-101	50-62 (56)
GU-104	38-63 (56)
GU-106	55-64 (59)
Média	57

Comparando-se com estudos similares realizados no Braço do Rio Grande e Represa Billings (Mozeto et al., 1998), outros dois grandes reservatório importantes de São Paulo, os valores encontrados no Guarapiranga são compatíveis ao Rio Grande, mas não tão impactados como a Billings. O material particulado suspenso do reservatório Guarapiranga apresenta-se, predominantemente, para diferentes metais estudados e pontos amostrais, mais ricos do que na camada superficial de sedimentos de fundo, tendência oposta à observada por Mozeto, et al. (1998) na Represa Billings, onde o sedimento de

fundo constitui-se um acumulador de elementos e se tornam mais ricos que o particulado. Os perfis de concentração dos testemunhos do sedimento são também diferentes, na Billings há uma diminuição. Os perfis de concentração dos testemunhos do sedimento são também diferentes, na Billings há uma diminuição na concentração do fundo à superfície, provavelmente por diminuição na entrada de esgotos neste reservatório

Figura 1: Perfis de concentração de metais potencialmente biodisponíveis de testemunhos de sedimento (mg/kg).

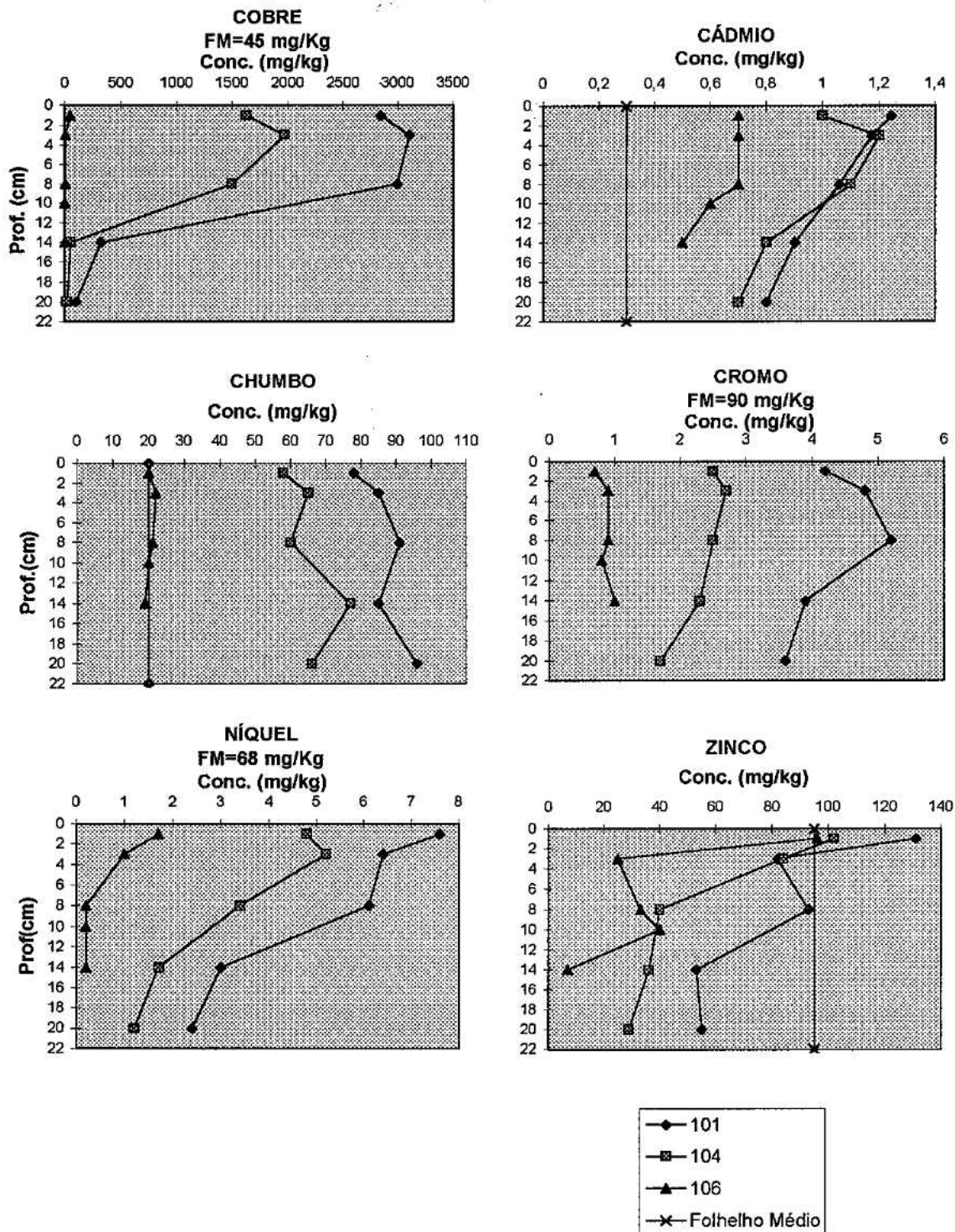


Figura 2: Metais potencialmente biodisponível de material particulado suspenso do ponto GU-101 - Próximo a captação (mg/kg).

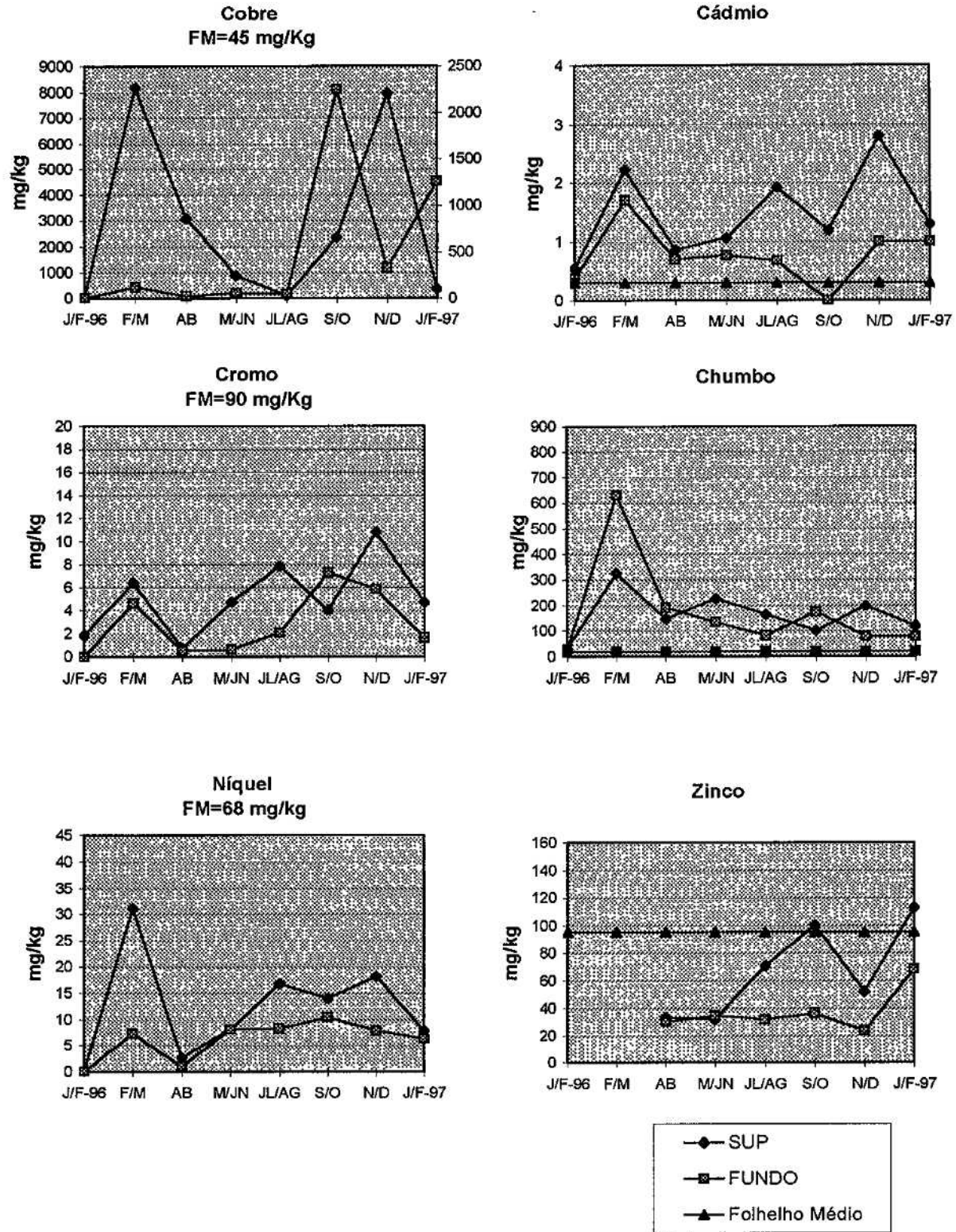


Figura 3: Metais potencialmente biodisponível de material particulado suspenso do ponto GU-104 - Corpo central do reservatório - cargas dos rios da margem direita (mg/kg).

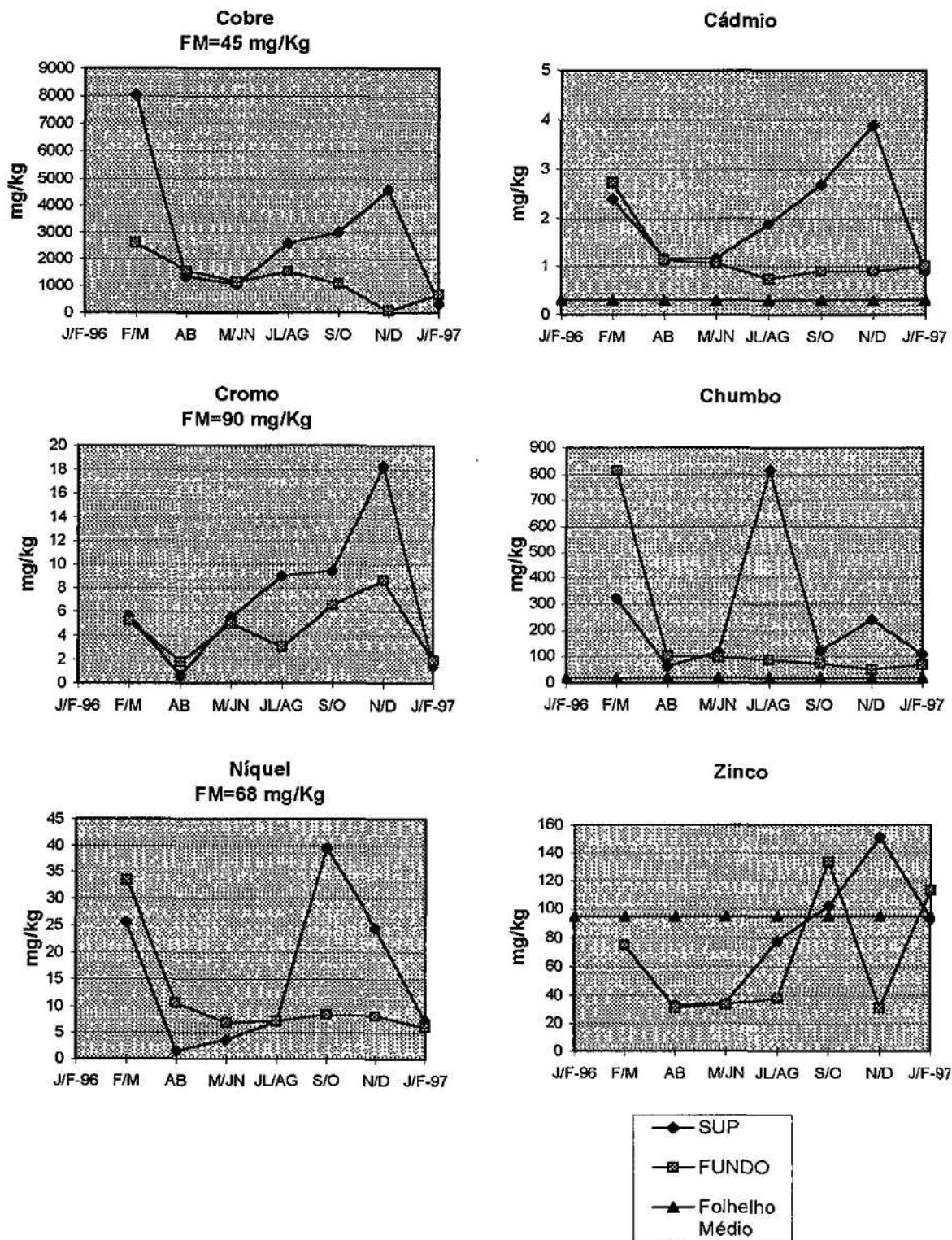


Figura 4: Metais potencialmente biodisponíveis de material particulado suspenso do ponto GU-106 - Desembocadura do Rio Embu-Guaçu - um dos principais tributários (mg/kg).

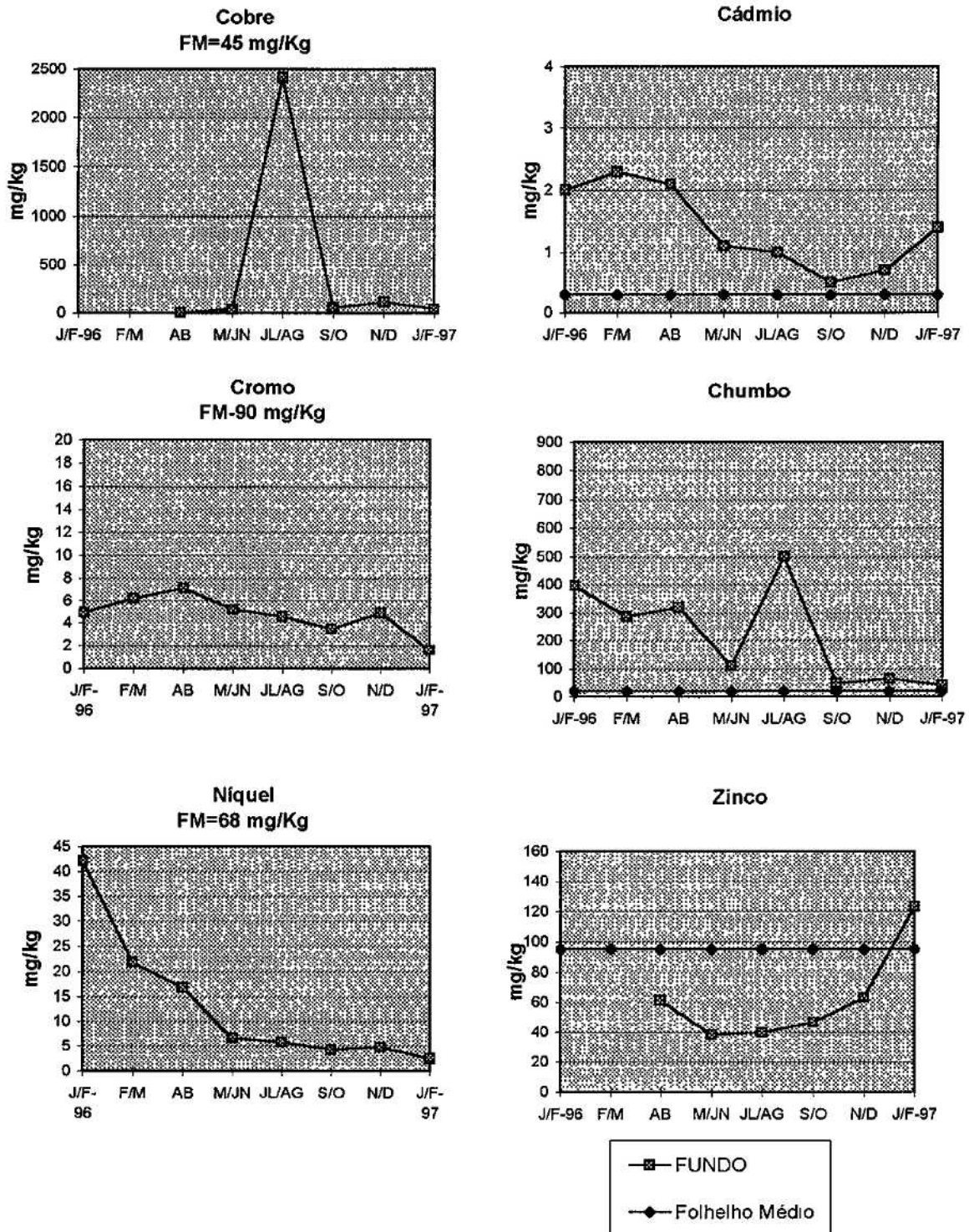
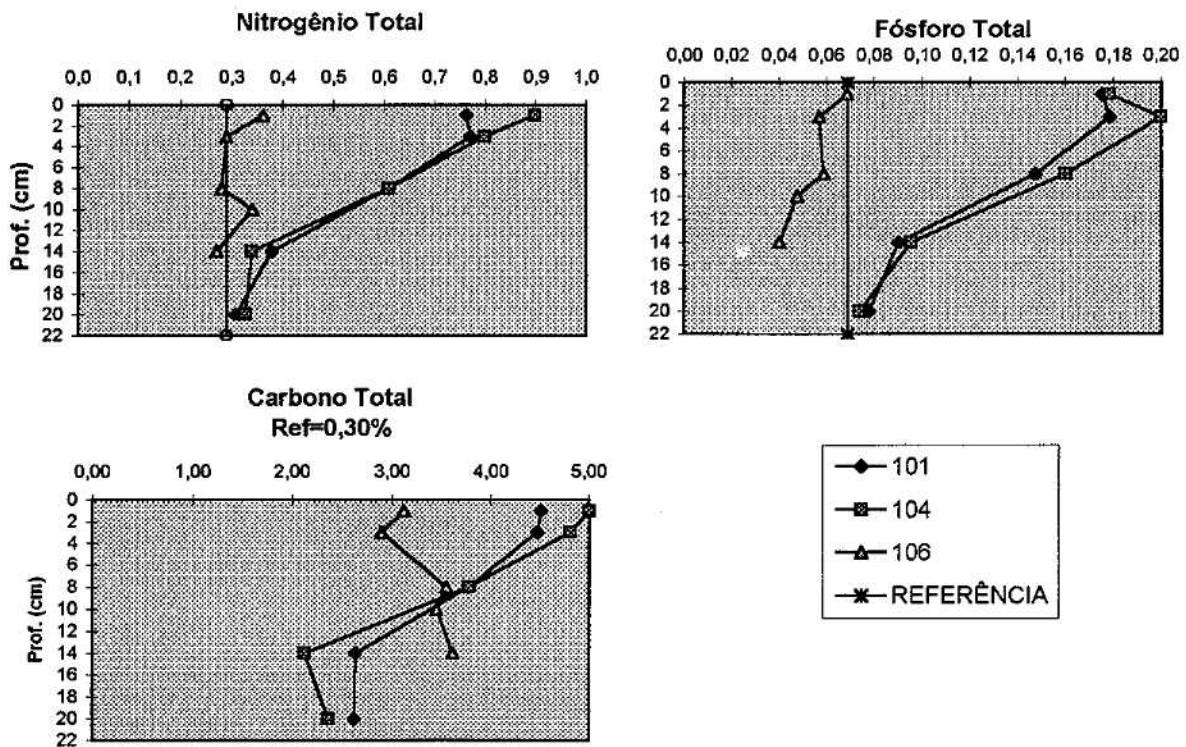
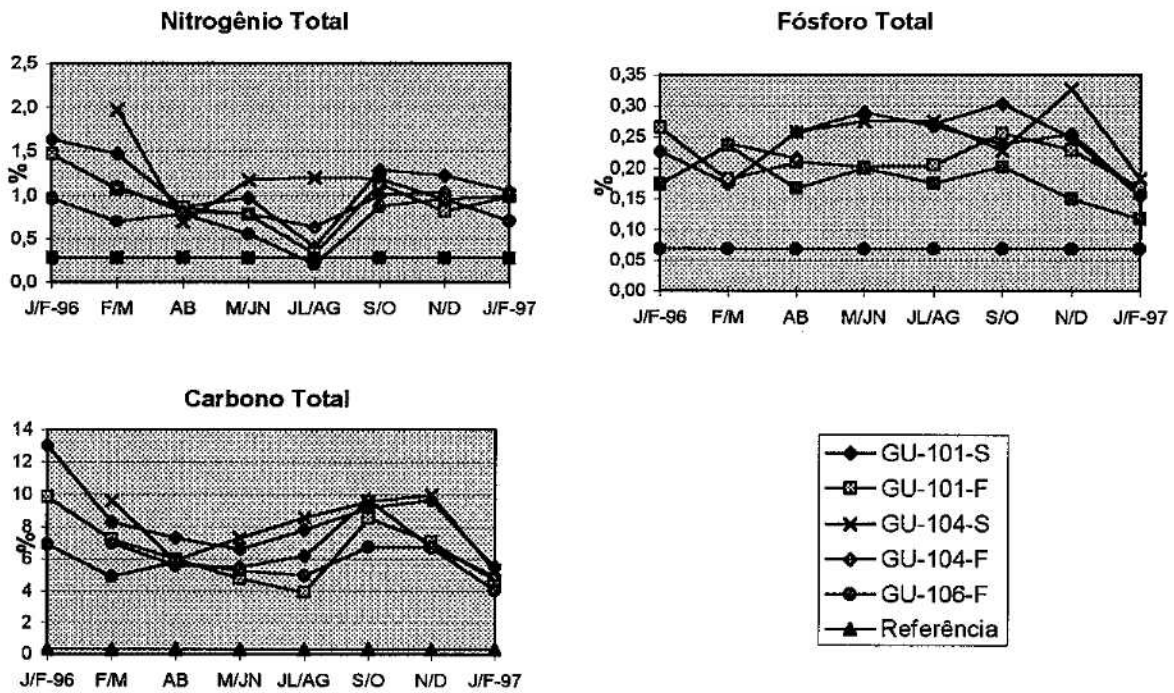


Figura 5: Perfis de concentração de nutrientes de testemunhos de



sedimento (%).

Figura 6: Nutrientes do material particulado suspenso (%).



CONCLUSÕES

- A abordagem espaço-temporal empreendida neste estudo foi adequada para documentar, dentro de uma perspectiva histórica, a contaminação por metais pesados e o enriquecimento por nutrientes dos sedimentos e particulados no reservatório
- A represa do Guarapiranga contém perfis de concentração de metais e nutrientes nos sedimentos que refletem a progressiva ocupação e usos dos solos da bacia hidrográfica, e que marcam, o início da revolução industrial do Brasil (princípio da década de 50). Um estudo de geocronologia de ^{210}Pb poderá esclarecer estes aspectos.
- Dado o enriquecimento em nutrientes e metais pesados dos particulados e do sedimento do manancial estudado, a liberação dos mesmos para a coluna d'água por processos naturais (físicos e/ou biológicos como ventos e bioturbação) e antrópicos (ressuspensão provocada por reareação e dragagem), poderá ocorrer em extensão e intensidade críticas com sérios comprometimentos à qualidade da água e à biota.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBUQUERQUE, A. L. S.. 1992. Composição e fluxo de material particulado transportado pelo Rio Moji-Guaçu, na planície de inundação ds Estação Ecológica de Jataí, Luiz Antônio, SP. Dissertação de Mestrado. PPG-ERN. UFSCar. 148pp.
2. AMBUHL, H. & BUHER, H. 1975. Zur technick der entnahme ungestorter gorsse proben von sedimenten; ein verbesser bohrlot. Schweiz. **Z. Hydrol.**, 37:175-186.
3. BEVILACQUA, J. E.. 1996. Estudos sobre a caracterização biogeoquímica dos sedimentos do Sistema Tietê (Pirapora a Barra Bonita), SP. Tese de Doutorado. Instituto de Química. USP. São Paulo. 172pp.
4. ESTEVES, F. de A. & CAMARGO, A. F. M.. 1982. Caracterização de sedimentos de 17 reservatórios do Estado de São Pulo com base no teor de feopigmentos, carbono orgânico e nitrogênio orgânico. *Ciência e Cultura*, 34:669-674.
5. FERREIRA, S. J. F.. 1993. Caracterização de sedimentos e solos de dois lagos de várzea na Amozônia Central. Dissertação de mestrado. CENA/USP. Piracicaba, SP. 111pp.
6. MARTINELLI, L. A. 1986. Composição química e isotópica (^{13}C) de sedimentos de várzea e suas interações com alguns rios da Bacia Amazônica. Dissertação de Mestrado. CENA/USP. Piracicaba, SP. 212pp
7. MORTIMER, C. H. 1941. The exchange of dissolved substances between mud andwater in lakes: I and II. *J. Ecol.*, 29: 280-329.
8. MORTIMER, C. H. 1942. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: III and IV. *J. Ecol.*, 30: 147-201.
9. MOZETO, A. A.; BEVILACQUA, J. E.; SILVÉRIO, P. F.; BLUM, J. R. C. & PATELLA, E.. 1998. Biogeoquímica de metais pesados e nutrientes dos sedimentos e particulados de mananciais eutróficos da Região Metropolitana de São Paulo. XI Reunion Chemrown em Química Ambiental. Congresso. Latino Americano em Química Analítica Ambiental. 115pp.
10. SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, 1997. Relatório da qualidade da água dos mananciais da RMSP.
11. SILVA, I. S. 1996. Distribuição vertical e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do Rio Tietê (Região de Pirapora do Bom Jesus, São Paulo, SP). Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. USP. São Paulo,SP. 65 pp.
12. TUREKIAN, K. K. & WEDPOHL, K. H.. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Ged. Soc. Am. Bull.**, 72:175-192.
13. ZICKER, E. L.; BERGER, K. C. & HASLER, A. D. 1956. Phosphorus release from bog lake muds. **Limnol. Oceanogr.**, 1: 296-303.