

ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DO FERRO E DO FÓSFORO DISSOLVIDOS NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE

Batista, S. S.¹; Coelho, L. H. F.¹; Braga, E. S.¹

¹Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUTSP. *silvana.batista@usp.br; liviahaubert@usp.br; edsbraga@usp.br*

RESUMO

O presente trabalho avaliou dados de ferro (Fe (II) e Fe (III)) e fosfato (PO_4^{3-}) associados aos parâmetros ambientais como: pH, salinidade e oxigênio dissolvido (OD). O objetivo principal foi o de conhecer a distribuição de PO_4^{3-} e Fe II e Fe III dissolvidos no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape considerando as diferentes características hidrológicas e hidroquímicas em seus setores Norte e Sul. Essas diferenças resultam em distintos processos de inserção/remoção de Fe e PO_4^{3-} dissolvidos no complexo. O intenso aporte pelo rio Ribeira de Iguape e processos de formação de colóides na presença de água salina contribuem para a diferença entre os setores estudados. A possibilidade de ocorrência de formas coloidais de fósforo (P) e de agregados de fosfato férrico influencia os processos de ciclagem e os graus de exportação dos elementos para o oceano. O presente estudo constitui um passo inicial na avaliação do papel da floculação coloidal no controle da remoção do ferro e do fósforo da água do mar e conseqüentemente seu papel no controle do balanço desses elementos.

Palavras chave: ferro I e II, fosfato, estuários.

INTRODUÇÃO

O elemento ferro é encontrado no ambiente marinho na forma particulada e dissolvida (STRICKLAND *et al.*, 1968). O Fe dissolvido apresenta dois principais estados de oxidação, Fe (II) e Fe (III). O estado de oxidação termodinamicamente mais estável é o Fe (III), mas a espécie Fe (II) pode ocorrer como forma predominante em situações de hipoxia. Grande parte do Fe (III) dissolvido no mar é complexado por ligantes orgânicos, tais como os sideróforos, e incorporado por organismos, atuando como nutriente. A biodisponibilidade do Fe é determinada pela especiação físico-química do Fe dissolvido (WU *et al.*, 2001). O Fe (III) é a forma mais utilizada de ferro com função positiva em processos biológicos. O Fe (III) em pH levemente básico e em água do mar óxica apresenta uma solubilidade muito baixa.

O ferro particulado consiste em ferro combinado com material inorgânico, ou em combinações orgânicas como adsorvido pelo plâncton e em detritos, ou ainda pode estar em flocos como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e FePO_4 . No mar as espécies inorgânicas dominantes são $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mas é possível que formas coloidais de ferro e agregados de fosfato férrico ocorram devido a presença de P na água do mar (GRASSHOFF *et al.*, 1983). As zonas de mistura das águas estuarinas agem como sorvedouros deste metal (BOYLE *et al.*, 1977), pois influenciam os processos de floculação, sorção e precipitação que removem vários componentes da água, incluindo o Fe e o fósforo. Os ciclos biogeoquímicos de outros elementos podem ser alterados, sobretudo se os óxidos de ferro hidratados participarem da remoção dos mesmos.

MATERIAL E MÉTODOS

O Sistema Estuarino Lagunar de Cananéia – Iguape localiza-se no litoral Sul de São Paulo com área de aproximadamente de 110 km² (Fig.1). O principal rio do sistema é o Ribeira de Iguape cuja contribuição ocorre na região norte do sistema através do Valo Grande, um canal artificial construído em meados do século XIX. O Valo Grande deságua no mar Pequeno, por onde escoar cerca de 70% do volume da sua drenagem (CBH-RB, 2008). A região possui uma reserva natural protegida, que apresenta diferenças em sua porção norte em relação ao sul, pois na primeira está localizado o Valo Grande, que é a principal interferência antrópica, e na região sul está localizada a ilha de Cananéia, que possui pequena ocupação urbana.

Realizou-se uma amostragem em agosto de 2009, em 10 pontos ao longo do sistema, desde a barra de Cananéia até o Valo Grande. As amostras na coluna da água foram coletadas utilizando uma garrafa do tipo “Nansen” da marca *Hydrobios*. Os parâmetros

amostrados foram: OD, pH, Fe total e Fe (II) dissolvidos, fosfato (PO_4^{3-}), salinidade e material em suspensão (MPS). A determinação da salinidade foi feita através do método indutivo, com o auxílio de um salinômetro *Beckman, RS10*. A mensuração do pH foi realizada com um pHmetro *Orion P210A*, seguindo as recomendações de *AMINIOT et al., 1983*.

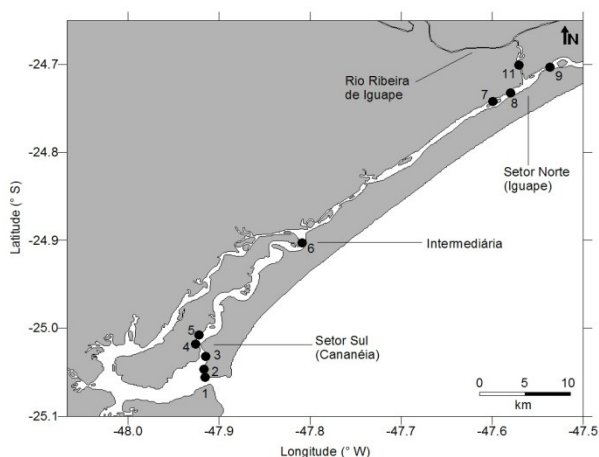


Figura 1- Localização dos pontos amostrados.

Para a medida do OD foi utilizada a metodologia de *Winkler*, segundo *GRASSHOFF et al., 1983*. As análises de PO_4^{3-} e Fe total foram feitas conforme metodologias descritas em *GRASSHOFF et al., 1983*. A determinação do Fe (II) seguiu a metodologia do autor *op.cit* com adaptações propostas por *Braga et al.*, em preparo, onde foi suprimida a adição do redutor, o ácido ascórbico. Essa análise foi realizada a bordo do Bp Albacora, logo após a coleta das amostras, a fim de avaliar as quantidades de Fe (II) com o contato mínimo das amostras com o oxigênio do ar. Fe (III) foi obtido através da subtração da concentração de Fe (II) da fração total.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A temperatura da coluna da água esteve entre 20,3 e 21,2 °C. Na região de Cananéia a água apresentou uma leve estratificação térmica, enquanto em Iguape a coluna d' água esteve mais homogênea. Os pontos localizados na região de Cananéia apresentaram salinidade na faixa de 22,25 a 32,33 mostrando uma maior influência marinha que no setor norte. Já na região de Iguape, os valores obtidos foram de 0,65 a 13,12, demonstrando a importância da drenagem fluvial do Ribeira de Iguape. Os valores de pH mostraram distinção clara entre as duas regiões, pois no setor sul os valores foram superiores a 8,2, evidenciando o domínio predominantemente marinho e no setor norte, os valores de pH estiveram entre 7,2 e 8,0, acompanhando os menores valores de salinidade. Os teores de oxigênio dissolvido em Cananéia ocorreram de 4,55 a 5,32 mL L^{-1} , enquanto que em Iguape os valores obtidos foram de 4,91 a 5,75 mL L^{-1} . Em relação à saturação, em Cananéia ocorreram valores entre 83 a 101% e em Iguape foram de 78 a 95 %, assim pode-se inferir que o ambiente nas duas regiões esteve em condições óxicas.

Observou-se um claro aumento das concentrações de PO_4^{3-} , Fe (II) e (III) em direção a Iguape devido à influência do maior aporte de água doce via Valo Grande. Ocorreu uma diminuição nas concentrações de Fe (II) e (III) e PO_4^{3-} em direção a Cananéia, acompanhando o aumento de salinidade e pH no sistema. Isso pode indicar a remoção de Fe e PO_4^{3-} pela mistura estuarina, por formação de oxihidróxidos de Fe que formam ligações químicas com ânions fosfatos, tornando o fosfato indisponível na forma dissolvida, e também um maior aporte destas formas dissolvidas no sistema norte por influência da drenagem terrestre. O Fe dissolvido carregado pelo aporte do rio pode ser precipitado, durante a mistura com a água salobra, por meio da neutralização dos colóides de ferro carregados negativamente, por cátions presentes na água do mar.

As concentrações de Fe (III) foram maiores que as concentrações de Fe (II) em todas as estações, devido a maior estabilidade do estado de oxidação do Fe (III) em ambiente óxico como este. As concentrações de Fe (III) foram menores na superfície e maiores no fundo, assemelhando-se aos perfis de nutrientes clássicos tais como o fosfato e o nitrato, indicando a assimilação pelo fitoplâncton na superfície e também os processos de precipitação. Já o Fe (II)

apresentou maior uniformidade na coluna de água na maioria das estações, o que pode indicar baixa taxa de incorporação pelo fitoplâncton e a presença de oxigênio suficiente no sistema.

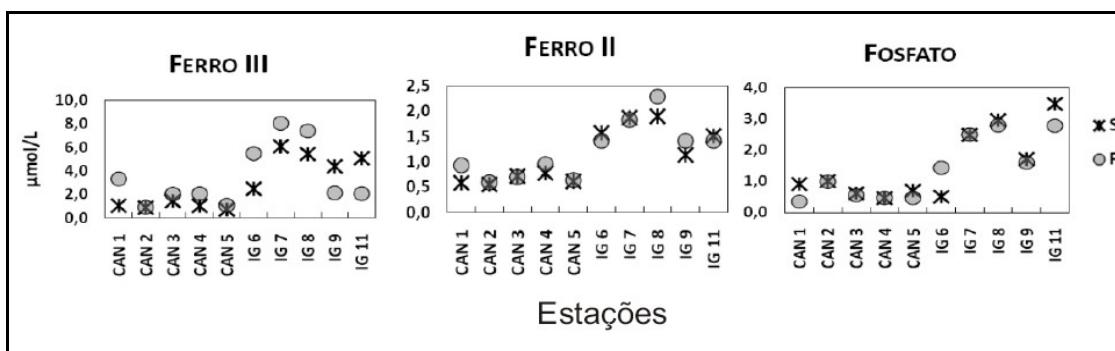


Figura 2- Concentrações de ferro (III) e (II) e fosfato ,em $\mu\text{mol L}^{-1}$, ao longo das estações amostradas (CAN= Cananéia, IG= Iguape), em dois estratos superfície (S) e fundo (F).

O Fe (II) apresentou correlação de Pearson positiva com o PO_4^{3-} ($r^2 = 0,78$), e negativa com a salinidade e pH ($r^2 = -0,89$). A correlação do Fe(III) com PO_4^{3-} não foi significativa, assim como o Fe (II) a salinidade e pH apresentaram correlações negativas ($r^2 = 0,79$ e $r^2 = 0,80$). O PO_4^{3-} também apresentou correlação negativa com a salinidade ($r^2 = -0,89$) e com o pH ($r^2 = -0,82$). Observando esses altos índices de correlação pode-se inferir que a salinidade e o pH foram os principais parâmetros que influenciaram as concentrações de Fe (II e III) e PO_4^{3-} . O perfil semelhante do Fe (II) e o PO_4^{3-} , indica o possível acoplamento entre esta espécie química, sendo a provável causa da correlação positiva entre esse dois parâmetros.

CONCLUSÕES

As concentrações de Fe (II e III) e PO_4^{3-} dissolvidos decresceram com o aumento da salinidade e pH, desta forma pode-se inferir que existe um gradiente de diluição de Iguape em direção a Cananéia, que ocorre devido aos processos físico-químicos envolvidos na passagem desses elementos de suas formas dissolvidas para a fração particulada. Estes processos agem na remoção de P e Fe nas zonas de mistura estuarina, por formação de oxihidróxidos de ferro, “tamponando” os processos de exportação destes elementos na forma dissolvida, através da conversão para forma particulada, atuando, desta forma, em seus ciclos biogeoquímicos.

Deste modo, estudos conjuntos de P e Fe em sistemas estuarinos são de grande importância para a compreensão da partição dos elementos em seus processos de ciclagem. Isto também deve ser considerado nos modelos de ciclagem biogeoquímica do ferro no oceano.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à equipe do LABNUT/IOUSP e a tripulação do Bp Albacora pelo apoio à pesquisa. Agradecemos também o apoio pelos processos CNP 552437/2007-7 e INCT-TMCOcean, CNPq 573601/20080-9.

REFERÊNCIAS

- AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M. 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. 1^{ère} ed. Brest Cedex, Centre National pour l'Exploitation des Océans (CNEXO), 395pp.
- BOYLE, E. A.; EDMOND, J. M.; SHOLKOVITZ, F. R., 1977. The Mechanism of Iron Removal in Estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 1313-1324.
- CBH-RB Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul. 2008. **Relatório de situação dos recursos hídricos da UGRHI 11.** 8 pp.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K., 1983. Methods of Seawater Analysis. 2^oedition, 419 pp.
- STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R., 1972. A manual of seawater analysis. *Published Fisheries Research Board*, Ottawa. 184pp.

WU, JINGFENG.; BOYLE, EDWARD.; SUNDA, WILLIAM.; WEN, LIANG-SAW. 2001. Soluble and Colloidal Iron in the Oligotrophic North Atlantic and North Pacific. **Science**. 293: 847-849.