

Estudos isotópicos (Pb), e concentrações de metais em macrófita com hábitat na Represa Guarapiranga, RMSP.

Felipe G B Rabelo¹, Veridiana T S Martins¹, Rafael Cruz²

Universidade de São Paulo

¹Instituto de Geociências ²Instituto de Biociências

felipe.rabelo@usp.br

Resumo

No processo de avaliação sanitária do ambiente a condução de distintos métodos e técnicas de investigação torna-se cada vez mais necessária. A recorrência a indicadores ambientais biológicos, como plantas macrófitas, têm ganhado cada vez mais atenções, pois os estudos desses organismos permitem caracterizar as relações entre o meio abiótico (sedimentos de fundo, água e/ou ar) e o meio biótico, integrando-se a outras análises conduzidas na região. Nesse sentido, o presente projeto realizou estudos de razões isotópicas de chumbo, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, e concentração de metais, Al, Ba, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn, tanto para a esfera abiótica – sedimentos de fundo e água – da represa, quanto para espécie *Salvinia herzogii*, macrófita flutuante disseminada na represa. Os resultados obtidos indicaram uma elevada capacidade bioacumulativa por parte da espécie em estudo, agindo como filtros naturais, e possivelmente contribuindo para melhora da qualidade das águas da represa. Os dados obtidos nos distintos compartimentos da represa (água, sedimento de fundo e rochas do entorno) e nos órgãos das plantas, comparados com dados disponíveis na literatura de outras possíveis fontes antrópicas de contaminação, indicaram que as assinaturas isotópicas planta são mais semelhantes às da água da represa e do material do seu entorno. Além disso, confrontando-se os resultados obtidos para as razões isotópicas e as concentrações de metais verificou-se que nas regiões onde ocorrem maiores concentrações de Cu na água da represa, as razões isotópicas, tanto para água, quanto para as folhas submersas, tendem a ser menos radiogênicas, refletindo possivelmente efeitos da aplicação de algicidas, cuja composição é de CuSO₄, na água, e consequentemente a assimilação destas razões pela *Salvinia Herzogii*.

Palavras Chaves: bioacumulação, isótopos de chumbo, Guarapiranga

Abstract

Currently, a good and robust environmental assessment can be executed using several tools of analysis at different compartments of the environment (water, bottom sediments, rocks, plants etc). In that way the present study was concerned to make isotope analyzes ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) and measure metals concentrations for both biotic and abiotic components of the Guarapiranga Dam, an important water reservoir for the city of São Paulo. *Salvinia herzogii*, a macrophyte disseminated at the Dam, was collected for analyzes, together with sediments samples, and water samples. The plants were separated into roots, stems and leaves, and each part was singly analyzed.

The results for plants have provided high concentrations of metals due to bioaccumulation. In general, roots exhibited the higher concentrations of metals when compared to the other parts of the plants. The isotopic data for the different compartments of the Dam, the plants, the gasoline and for aerosols in the city of São Paulo have indicated that the macrophyte are more related to the water and edge's sediments of the dam. Furthermore, the results have demonstrated that in the regions where the Cu concentrations were higher in the water, due to excessive applying of algicides, the *Salvinia Herzogii* seems to show less radiogenic isotopic ratios. This may indicate that the algicides, which composition is basically CuSO₄, have less radiogenic isotopic signatures.

Key words: bioaccumulation, lead isotopes, Guarapiranga.

Introdução

A água no espaço urbano é fator de saúde e desenvolvimento para a população, por isso o crescimento das cidades exige também a apropriação adequada dos recursos hídricos, por meio de medidas estruturais (obras) e não estruturais (legislação, planejamentos etc) (Custódio, 1994). Entretanto, o acelerado crescimento urbano conduz a planejamentos imediatistas que, muitas vezes, são apenas paliativos e desarticulados. Além disso, ocorre a sobreposição de interesses privados sobre o coletivo, agravando ainda mais os problemas. Como consequência, surgem problemas de poluição e escassez.

A contaminação das águas nas grandes cidades ocorre principalmente devido ao despejo inadequado de rejeitos domésticos e industriais, e à precariedade nos mecanismos de tratamento dos mesmos. Uma vez lançados no ambiente, os contaminantes podem ser assimilados pela biota e também pelo próprio homem, colocando em risco o ecossistema e a saúde humana. Neste cenário, torna-se indispensável a condução de programas de avaliação sanitária, buscando investigar o estado qualitativo relacionado tanto ao sistema abiótico quanto biótico.

Nessa avaliação o uso de diversificados métodos em diferentes compartimentos ambientais, com o intuito de reportar a qualidade da área investigada, as fontes de contaminação e suas rotas, cristaliza-se como de relevância. Além disso, o estudo de plantas macrófitas são peças importantes em pesquisas ambientais, uma vez que permitem estabelecer as relações entre o meio abiótico (água, sedimento e ar) e o meio biótico.

Reforça-se, portanto, a importância das pesquisas ambientais recorrendo-se a várias ferramentas disponíveis e integrando distintos métodos de estudos nos diversos compartimentos do ambiente, a fim de compreender melhor o estado qualitativo da região avaliada.

Objetivos

A represa da Guarapiranga como sistema indispensável para o abastecimento de água na grande São Paulo suscita esforços de pesquisadores para melhor compreensão de seu estado quantitativo e também qualitativo. Todavia, estudos envolvendo a espécie *Salvinia herzogii*, uma macrófita flutuante disseminada sobre a Guarapiranga, e sua relação com a esfera abiótica (água, sedimentos de fundo e sedimentos do entorno), a partir de ferramentas geoquímicas e isotópicas, são pela primeira vez executados e de grande relevância.

Portanto, o presente projeto busca analisar e investigar macrófitas presentes nesta represa artificial da cidade de São Paulo, abordando estudos isotópicos de chumbo e concentrações de elementos traços (metais) nas mesmas. Confrontando-se os resultados obtidos com as análises efetuadas na água da represa, em seus sedimentos de fundo, sedimentos do entorno, e também dados da gasolina e do material particulado da cidade de São Paulo.

Materiais e Métodos

As amostras de *Salvinia herzogii*, espécie em estudo, foram coletadas em trabalho de campo realizado durante o mês de fevereiro de 2013, juntamente fez-se coleta de amostras de água. No mesmo dia, as plantas coletadas foram dissecadas em órgão inferiores (folhas submersas) e superiores (folhas flutuantes) e passaram a compor novas amostras. Logo após dispuseram-se as mesmas em estufa, mantendo-as nesta durante 48 horas a 30°C. Sequencialmente, as amostras foram distribuídas em cadrinhos e seguiram para calcinação. O processo de calcinação iniciou-se a temperatura de 100°C, com rampa de 50°C/30min até a temperatura de 600°C. Quando atingida esta, manteve-se a mesma durante 1 hora, desligando-se a mufla. As amostras foram então separadas em duas alíquotas, uma para análise das razões isotópicas de chumbo ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) e outra para concentração de elementos traços na planta: Al, Ba, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn. Para análise das razões isotópicas de chumbo, efetuou-se ataque químico parcial (lixiviação) em bêquer de teflon (SAVILLEX) utilizando-se HCl e HNO₃ durante diversas etapas, aquecendo-se à temperatura de 100°C. Posteriormente, separou-se o chumbo através do uso de resina de troca iônica. Após isto, as medidas das razões isotópicas foram executadas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) no CPGeo-USP. As alíquotas destinadas a análise de elementos traços foram enviadas ao

CEPAS (Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas) no Instituto de Geociências, onde foram analisadas por absorção atômica no equipamento GBC 932B Plus.

Resultados

As análises das concentrações dos metais Al, Ba, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn e Fe nos distintos órgãos da macrófita *Salvinia herzogii*, e também para a água da represa estão sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração de elementos traços (metais) em macrofita flutuante livre (*salvinia sp.*) e na água coletada no mesmo ponto de amostragem das plantas

Metais Pesado (ppm)	<i>Salvinia sp.</i>				Água Represa	
	Amostras P1		Amostras P2		P1	P2
	Folhas submersas	Folhas flutuantes	Folhas submersas	Folhas flutuantes		
Al	594,4	169,45	497,68	203,71	0,151	0,031
Ba	7,07	5,77	3,25	7,07	0,09	0,015
Sr	0,33	3,41	1,5	3,48	0,017	0,043
Cd	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	0,01	0,01
Cu	1,38	0,81	33,69	6,36	0,001	0,022
Ni	0,4	0,65	0,36	0,42	0,01	0,01
Cr	0,55	0,27	0,36	0,24	0,002	0,002
Mn	206,55	53,56	174,44	60,59	0,06	0,02
Fe	978,39	283,32	544,29	184,82	0,475	0,06
Pb*(ppb)	28,1	15,11	18,92	8,213	0,336	0,078
Razão Pb	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,840	0,840	0,843	0,848	0,865
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,059	2,059	2,064	2,06	2,098

A tabela mostra que a maioria dos elementos analisados, tanto para a água da represa, quanto para os órgãos das plantas, foram detectados. Apenas o Cd e Zn apresentaram valores abaixo do limite de detecção para água e também para a planta. Em se tratando dos outros elementos nota-se uma alta capacidade bioacumulativa da *Salvinia herzogii*, ultrapassando em várias vezes as concentrações observadas para água da represa. Muitos trabalhos reportam a elevada capacidade de acumulação por macrófitas, concentrando metais disponíveis no sistema (Shuvaeva *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2007; Vardayan & Ingole, 2005). Para os 9 elementos detectados, e considerando-se os resultados para ambos os pontos, a seguinte ordem de acumulação foi observada nos órgãos da macrofita Fe > Al > Mn > Cu > Ba > Sr > Ni > Cr > Pb.

A análise isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para os diversos compartimentos da represa, incluindo também a gasolina na cidade de São Paulo e o material particulado (Gioia *et al.*, 2010) fornece o Gráfico 1 na página seguinte. Com base neste gráfico é possível verificar que a *Salvinia Herzogii* se relaciona em maior grau com a água da represa, os sedimentos do entorno e também com os sedimentos de fundo. Distanciando-se da gasolina e do material particulado.

Analizando-se separadamente, portanto, os dados isotópicos para os distintos órgãos da macrófita e também para água na represa, obtém-se o Gráfico 2. O gráfico mostra que em P1 as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ tanto para a água, quanto para os órgãos das plantas coletadas são menores que as razões encontradas para água e órgãos em P3. Nesta região, verificou-se teores de Cu extremamente elevados, em virtude do uso excessivo de algicidas (CuSO_4). O que pode explicar também os valores mais radioativos para os órgãos da *Salvinia Herzogii* coletadas neste ponto.

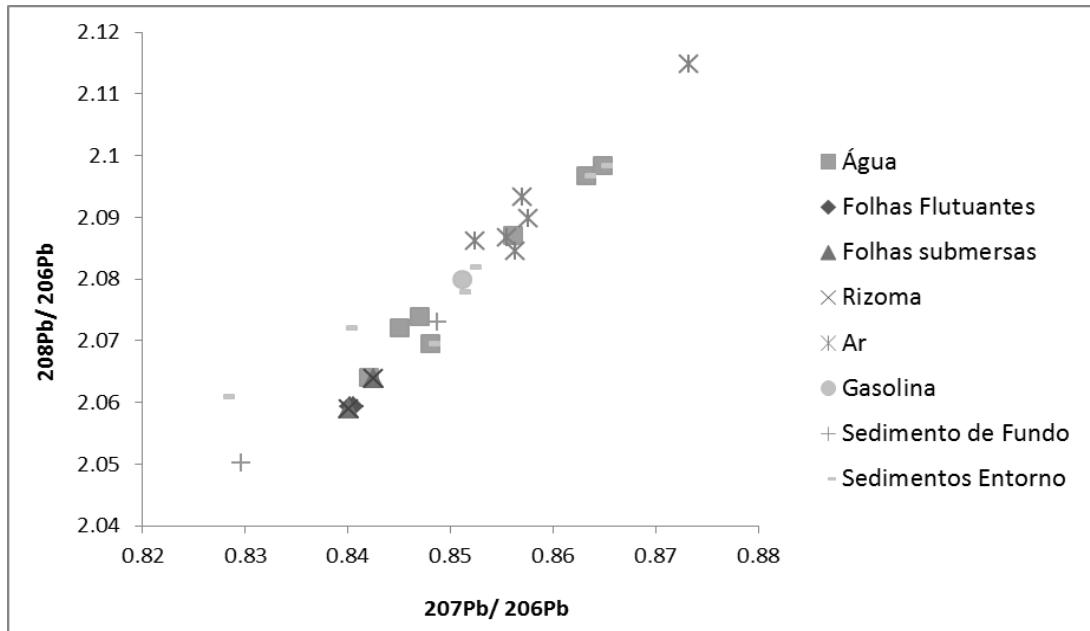


Gráfico 1. Dados isotópicos para os órgãos da macrófita em estudo (círculo), compartimentos da represa, gasolina e o material particulado na cidade de São Paulo.

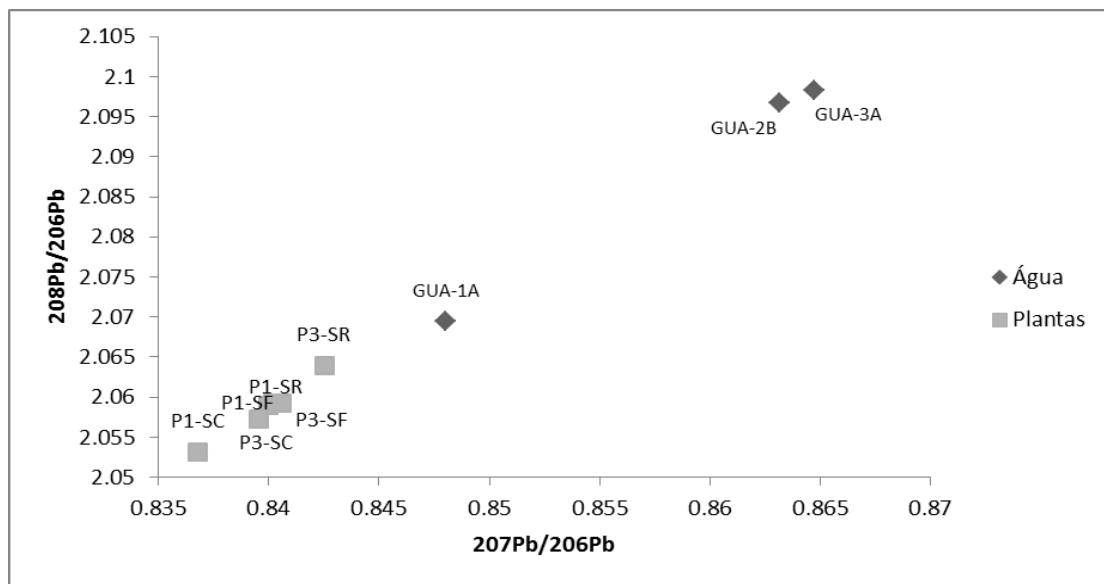


Gráfico 2. Valores das razões isotópicas para os diferentes órgãos da planta e para água coletada no respectivo ponto.

Conclusões

A espécie estudada revelou extensa capacidade bioacumulativa, acumulando elevadas concentrações de metais, e contribuindo para a garantia da qualidade das águas desse reservatório. Esta espécie, portanto, pode ser utilizada para bioavaliação da saúde do ambiente, e eventualmente adequar-se para pesquisas na área da fitorremediação.

Os dados para os isótopos de chumbo sugerem que a água da represa é possivelmente a principal rota de acumulação do chumbo, e, além disso, que a aplicação de algicidas provavelmente contribui para o aumento das razões isotópicas na água e consequentemente nos órgãos da *Salvinia herzogii*.