

X-054 – AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR NA ÁREA URBANA DE FREDERICO WESTPHALEN ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS DE LIQUENS

Eliane Pereira dos Santos⁽¹⁾

Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria - UFSM (1998), mestrado em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas pela UFSM (2001) e doutorado em Química pela UFSM (2006). Atualmente exerce o cargo de professor adjunto 1 da Universidade Federal de Santa Maria (CESNORS/UFSM) vinculada ao curso de Engenharia Ambiental. Tem experiência na área de Química Analítica atuando principalmente nas áreas de processos avançados de oxidação e análise de traços.

Alessandra Pellizzaro Bento

Graduada em Ciências Biológicas pela Universidade Federal de Santa Catarina (1997), mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (2000). Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina com sanduíche em Munique, na Alemanha (2005). Atualmente é professora na Universidade Federal de Santa Maria - unidade do CESNORS em Frederico Westphalen/RS - curso de Engenharia Ambiental.

Arci Dirceu Wastowski

Possui graduação em Química Industrial (1997), graduação em Química Licenciatura Plena (2000) e doutorado em Química (2002) e pós-doutorado (2006) pela Universidade Federal de Santa Maria. Atualmente é professor adjunto III da Universidade Federal de Santa Maria e atualmente coordenador do curso de Engenharia Ambiental do Centro de Educação Superior Norte (CESNORS) da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM no *Campus* de Frederico Westphalen/RS.

Orlando de Carvalho Júnior

Engenheiro Civil pela UNESP-FEIS. Doutor em Engenharia Civil pela USP-EESC. Professor Adjunto I do Departamento de Ciências Agrônomicas e Ambientais do Centro de Educação Superior Norte-RS (CESNORS), campus de Frederico Westphalen, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Mariele Fioreze

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Maria, UFSM/CESNORS, campus Frederico Westphalen.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Maria - *Campus* Universitário – CESNORS - Linha 7 de Setembro BR 386 – KM 40 - 98400-000, Frederico Westphalen, RS – Brasil.

RESUMO

A crescente concentração de materiais particulados e gasosos, como metais e compostos policíclicos no ar atmosférico ressalta a importância dos sistemas de monitoramento. O biomonitoramento surge como uma alternativa financeiramente mais viável em relação aos filtros convencionais sendo capaz de cobrir amplas extensões geográficas. Entre os diversos biomonitores existentes destacam-se os líquens, estruturas formadas entre um fungo e uma alga ou cianobactéria com ampla distribuição geográfica e grande tolerância às variações climáticas. Características morfológicas e fisiológicas nos líquens permitem que estes acumulem diversos elementos, como metais e tornam certas espécies bastante tolerantes à poluição. A técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia surgiu como um método para a avaliação da poluição ambiental e consiste em medir a intensidade dos raios x que são emitidos pelos elementos químicos devidamente excitados, permitindo assim uma análise multielementar, sem a necessidade de tratamento prévio da amostra.

PALAVRAS-CHAVE: Biomonitoramento, Líquens, Metais Pesados.

INTRODUÇÃO

A atmosfera urbana consiste numa complexa mistura de diferentes materiais particulados e gasosos. Estes podem ser divididos em poluentes primários, quando emitidos diretamente pela fonte poluidora, e poluentes secundários, quando formados através das reações que os poluentes primários e os componentes naturais da atmosfera podem sofrer. Tais poluentes podem afetar uma infinidade de receptores, além de diversas propriedades atmosféricas como a redução da visibilidade e alteração da radiação solar.

Há uma grande preocupação com o número crescente de metais, compostos aromáticos policíclicos e compostos orgânicos halogenados que são constantemente emitidos por diversas fontes poluidoras. As concentrações de tais elementos são variáveis conforme o local, época do ano e fontes emissoras. Desta forma, torna-se cada vez mais importante um sistema constante de monitoração, que resulte em dados confiáveis a respeito da qualidade do ar atmosférico.

Uma alternativa para a monitoração da qualidade do ar atmosférico é a biomonitoração, que consiste em avaliar a resposta de organismos vivos à poluição. Em relação a filtros de ar e coletores de depósitos, esta apresenta a vantagem de não requerer custos elevados, apresentar eficiência para a monitoração de áreas amplas e por longos períodos de tempo.

Segundo Cocco (2001), vários são os estudos sendo realizados com o objetivo de comparar diferentes tipos de bioindicadores, os quais indicam os líquens como um dos melhores indicadores da qualidade do ar, principalmente se tratando da monitoração de SO_4 e metais pesados.

Líquens são estruturas formadas por meio de uma simbiose entre um fungo (micobionte) e uma ou mais algas ou cianobactérias (fotobionte). Com poucas exceções, a alga corresponde a uma parte muito pequena do líquen, variando de 5 a 10% da massa total, sendo então toda a organização do talo líquênico de responsabilidade do fungo (Honda e Vilegas, 1998).

Conforme afirma Cocco (2001), o fungo é responsável pela absorção de água e minerais do meio ambiente, tomando possível a realização da fotossíntese pela alga, que retribuirá fornecendo carboidratos ao fungo. As características morfológicas e fisiológicas dos líquens permitem que os mesmos acumulem vários elementos metálicos em suas estruturas interiores e também tornam certas espécies bastante tolerantes à poluição, o que os qualifica como bons bioindicadores da presença de metais pesados no ar atmosférico.

Um resultado da liquenização é a abrangência geográfica tomada por esses organismos, estando presentes em locais onde, na forma de organismos de vida livre, seriam raros ou talvez nem existissem. Estão presentes desde o nível do mar até altitudes que beiram os 5000 metros. Estão presentes em locais com grande variabilidade de temperatura, com desertos, e em regiões polares, onde as temperaturas são extremamente baixas. Isso se deve ao fato de os líquens terem um limite de tolerância as variações climáticas superior ao de qualquer outro vegetal.

A aplicação técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia iniciou-se em 1972, no Instituto de Física e técnicas nucleares na Cracóvia, Polônia, para uso em controle da poluição ambiental. Tal técnica consiste em medir a intensidade dos raios x que são emitidos pelos elementos químicos devidamente excitados, o que permite uma análise multielementar, sem a necessidade de qualquer tipo de tratamento prévio da amostra (Moreira, 2010).

Na técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia a espécie em análise é submetida a um bombardeio de feixes de raios x. Uma vez que elétrons não colidem com os átomos da própria espécie, ocasiona-se a retirada do elétron mais interno deixando uma espécie de vacância que é ocupada por um elétron exterior de elevada energia. Para haver essa ocupação é necessário que o elétron perca energia, o que ocorre na forma de emissão de raios x. Uma vez que a quantidade de energia liberada é singular para cada elemento químico, medindo as quantidades de energia dos raios x que vão sendo liberados é possível conhecer a identidade do átomo em questão.

A legislação brasileira trata de forma ampla o problema da poluição atmosférica. Segundo a resolução CONAMA n.º 03/90, são considerados padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, além de ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral (BRASIL, 1990).

Tendo como base o tema exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade do ar na área urbana de Frederico Westphalen através da determinação de metais pesados presentes em líquens utilizando a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios – X por Energia Dispersiva, visando uma posterior aplicação desse monitoramento no mapeamento na região do ponto de vista da poluição ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

O experimento foi desenvolvido no perímetro de maior concentração urbana da cidade de Frederico Westphalen, RS, sendo as análises químicas realizadas no Laboratório de Análise e Pesquisas Químicas – LAPAQ, da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, campus de Frederico Westphalen.

Tendo como referência uma imagem de satélite representativa de 1,87 km² da área de maior concentração urbana do município, posicionada a 27°21'27,02''S e 53°23'47,16''O com uma altitude do ponto de visão de 1,49Km, foram definidos dez quadrantes de amostragem, com 0,187 km² cada, conforme observado na figura 1.



Figura 1- Imagem de satélite representativa da área central de Frederico Westphalen onde os dez quadrantes de amostragem foram definidos

Fonte - Google Earth

BIOINDICADORES

Os líquens selecionados para o desenvolvimento do presente trabalho foram os do gênero *Parmotrema*, comuns na região, de fácil reconhecimento e retirados do tronco de diferentes espécies arbóreas.

Para primeira bateria de análises, foram recolhidos líquens dos dez quadrantes de amostragem que se encontravam fixados no tronco de diferentes espécies arbóreas situados de um a dois metros do solo. A coleta foi realizada com a utilização de luvas e material inerte, tendo-se o cuidado de não retirar junto com os líquens pedaços de casca de árvore que poderiam interferir nos resultados. Os líquens foram armazenados em envelopes de papel até encaminhamento ao laboratório.

Para segunda bateria de análises foram utilizados líquens de área natural preservada. Após definição do local de onde os líquens seriam retirados, estes foram coletados utilizando-se luvas e material inerte para raspagem e armazenados em envelopes de papel. A disposição dos líquens nos quadrantes de amostragem foi realizada a uma altura média de dois metros do solo, sendo os líquens fixados no tronco de diferentes espécies arbóreas com linha de nylon e coletados após 30 dias de exposição.

PREPARO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Cada amostra foi dividida em duas partes, sendo a primeira lavada com água deionizada, seca em estufa à temperatura de 60°C por 24 horas e moída com graal e pistilo, enquanto a segunda parte apenas não passou pelo processo de lavagem.

As determinações de metais pesados presentes nos líquens foram realizadas por meio de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, modelo Shimadzu EDX-720.

Foram utilizadas aproximadamente 10 g de líquen (peso seco) acondicionadas sob filme Mylar® de 6 µm de espessura, esticada no fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura.

Foi utilizado o delineamento de blocos inteiramente casualizado (DIC), sendo as análises expostas a um processo de três repetições.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

A primeira bateria de análises, realizada com líquens *Parmotrema* oriundos dos dez quadrantes de amostragem apresentou discrepância entre os resultados obtidos com as amostras submetidas ao processo de lavagem com água deionizada daquele obtido com amostras não submetidas ao processo de lavagem.

Foram detectados os seguintes elementos químicos, em ordem de concentração: Ca, Si, Fe, Al, K, S, P, Ti, Ba, Mn, Sr, Zr, Br, Cu, Zn, V, Cr, Y, Rb e Tm.

Pode ser observado um aumento nas concentrações de alguns elementos nas amostras que foram submetidas ao processo de lavagem com água deionizada quando comparadas às amostras não submetidas a tal processo. As concentrações de Ca, P e K aumentaram em 6 de um total de 8 amostras; Ba, Sr e Zr aumentaram em 5 de um total de 8 amostras; Zn aumentou em 4 de um total de 8 amostras; Br, Rb e Y aumentaram em 8 de um total de 8 amostras. O total de 8 amostras e não 10 se justificam pelo fato de que em dois quadrantes, 4 e 5, foi encontrado um número reduzido de amostras, sendo então empregada somente a análise sem lavagem. A tabela 1 exemplifica os resultados encontrados.

Tabela 1: Resultado das análises químicas realizadas com amostras retiradas do quadrante 3

Amostra	Elementos									
	Ca	P	K	Ba	Sr	Zr	Zn	Br	Rb	Y
Sem lavagem (mg/Kg)	9.878,71	2.552,32	6.313,62	412,80	19,09	9,37	0	0	0	0
Com lavagem (mg/Kg)	12.078,67	3.838,39	7.818,73	490,37	27,15	11,61	0	0	13,40	0

O aumento de concentração ocorrido com alguns elementos não era esperado. Acreditava-se que a concentração de elementos das amostras submetidas ao processo de lavagem diminuísse quando comparados as amostras não lavadas, pois este processo eliminaria todos os depósitos superficiais existentes nos líquens. Presumisse que a causa deste aumento seja alguma falha no deionizador de onde a água utilizada na lavagem foi adquirida.

Em contrapartida, ainda comparando os resultados das amostras submetidas ao processo de lavagem com as não submetidas a tal processo, as concentrações de Ti diminuíram em 8 de 8 amostras e os elementos V e Cr não foram quantificados em nenhuma amostra que passou pelo processo de lavagem. Este fato pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2: Resultado das análises químicas realizadas com amostras retiradas do quadrante 6.

Amostra	Elementos		
	Ti	V	Cr
Sem lavagem (mg/Kg)	5.234,30	289,54	34,58
Com lavagem (mg/Kg)	4.413,61	0	0

Tanto em amostras lavadas quanto em amostras não lavadas as maiores concentrações de quase todos os elementos quantificados, Si, Fe, Al, Ti, Ba, Mn, Sr, Cu, Zn, V, Cr, Y, foram encontradas no quadrante 6, situado próximo a uma universidade com intenso tráfego veicular. Já as maiores concentrações de K, S e P foram encontradas no quadrante 9 onde está localizada a estação rodoviária da cidade.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

A segunda bateria de análises, realizada com líquens *Parmotrema* de área natural preservada que foram dispostos em três quadrantes de amostragem quantificou os seguintes elementos químicos, em ordem de concentração: Na, Si, Fe, Al, Ca, S, K, P, Ti, Ba, Mn, Zn, V, Cu, Sr e Cr.

Nenhuma parte das amostras foi submetida ao processo de lavagem com água deionizada devido aos resultados contraditórios encontrados na primeira bateria de análises.

Em comparação à análise prévia realizada com os líquens antes de serem depositados nos quadrantes de amostragem, o primeiro quadrante analisado, Q1, com grande tráfego de automóveis, teve um aumento de 32,83% na concentração de Ca, 15,70% na concentração de Ti, 16,01% na concentração de Mn e 33,43% na concentração de Sr. Foi observada uma pequena concentração de Br e Pt, a qual pode ser atribuída a alguma falha na calibração do equipamento utilizado (tabela 3). Os demais elementos não tiveram um acréscimo significativo.

Tabela 3: Resultado das análises químicas realizadas com amostras naturais e amostras dispostas no quadrante 1

Amostra	Elementos					
	Ca	Ti	Mn	Sr	Br	Pt
Natural (mg/Kg)	8.962,99	2.132,13	430,68	23,51	0	0
Disposta no quadrante (mg/Kg)	11.772,45	2.466,79	499,64	31,37	13,07	7,92

O segundo quadrante analisado, Q6, que se situa próximo a uma universidade com intenso tráfego de veículos, demonstrou um acréscimo de 55,00% na concentração de Ca, 23,09% na concentração de K e 8,59% na concentração de P, sendo também observada uma grande concentração de Na, elemento não encontrado na análise feita com líquens antes de serem depositados (tabela 4). Os demais elementos não tiveram um acréscimo significativo.

Tabela 4: Resultado das análises químicas realizadas com amostras naturais e amostras dispostas no quadrante 6

Amostra	Elementos			
	Ca	K	P	Na
Natural (mg/Kg)	8.862,99	5.321,72	4.102,82	0
Disposta no quadrante (mg/Kg)	13.737,92	6.550,67	4.455,31	50.368,91

O terceiro quadrante analisado, Q9, no qual se situa a estação rodoviária da cidade, apresentou um aumento de 197,26% na concentração de Ca, 121,22% na concentração de Sr e 9,18% na concentração de P (tabela 5). Os demais elementos não tiveram um acréscimo significativo. Os demais quadrantes não puderam ser analisados uma vez que as amostras foram predadas.

Tabela 5: Resultado das análises químicas realizadas com amostras naturais e amostras dispostas no quadrante 9

Amostra	Elementos		
	Ca	P	Sr
Natural (mg/Kg)	8.862,99	4.102,82	23,51
Disposta no quadrante (mg/Kg)	26.346,49	4.479,57	52,01

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os líquens mostraram-se bons bioindicadores da qualidade do ar, permitindo a análise a partir de acúmulos em suas estruturas interiores de vinte diferentes elementos químicos;

A técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva se mostrou adequada para esse tipo de determinação de metais, mas é possível melhorar a calibração do equipamento para assegurar resultados mais precisos;

A técnica apresentou algumas discrepâncias entre as repetições de análise da mesma amostra, sendo este um problema que poderá ser solucionado através de uma calibração mais precisa;

Não há conhecimento acerca do limite de detecção do equipamento, sendo desta forma impossível afirmar que de fato apenas os vinte elementos quantificados estão presentes na amostra.

Segundo os índices de qualidade do ar divulgados pela CETESB para concentrações de material particulado, os elementos Ca e P merecem atenção terem apresentado concentrações superiores a 420 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e enquadrarem-se no nível péssimo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Dispõem sobre os padrões da qualidade do ar. Resolução n.º 3 de 28/06/90. Diário Oficial da União de 22/08/90. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/>>. Acesso em: 22 fev. 2011
2. CARNEIRO, R. M. A. Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2004. 146 p.
3. COCCARO, D. M. B. Estudo da determinação de elementos-traço em líquens para monitoração ambiental. São Paulo: Instituto de Pesquisas e Energéticas e Nucleares, 2001. 122 p.
4. CETESB. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 2001. Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo: CETESB, 2002. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 22 fev. 2011.
5. HONDA, N. K.; VILEGAS, W. A química dos líquens. Revista Química Nova, n.º 21, 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v22n1/1145.pdf>> Acesso em: 22 fev. 2011.
6. MOREIRA, T. C. L. Interação da vegetação arbórea e poluição atmosférica na cidade de São Paulo. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2010. 80 p.