

X-012 - QUALIDADE DO AR: USO DE LIQUENS E TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA PARA MONITORAMENTO

Mariele Fioreze⁽¹⁾

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

Eliane Pereira dos Santos⁽²⁾

Graduada 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⁽³⁾

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.

Pedro Daniel da Cunha Kemerich⁽⁴⁾

Graduado em Engenharia Ambiental pelo Centro Universitário Franciscano - UNIFRA (2005), mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (2008) pela Universidade Federal de Santa Maria - UFSM. Atualmente é professor na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - unidade do CESNORS em Frederico Westphalen/RS - curso de Engenharia Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Rua Arthur Milani, 682, edifício Minuano, apartamento 101 – Bairro Centro – Frederico Westphalen – Rio Grande do Sul – CEP: 98400-000 – Brasil – Tel: (54) 9985-3913 – e-mail: mariele.fioreze@gmail.com

RESUMO

A crescente concentração de materiais particulados e gasosos, como metais e compostos policíclicos no ar atmosférico ressalta a importância dos sistemas de monitoramento. Dentre os biomonitoradores destacam-se os líquens, organismos cujas características morfo/fisiológicas permitem o acúmulo de elementos como metais e compostos de enxofre. Neste trabalho foi avaliada a qualidade do ar na área de maior concentração urbana de Frederico Westphalen, através do monitoramento de metais pesados em líquens do gênero *Parmotrema*. Foram analisadas amostras de líquens oriundas de área preservada das interferências dos poluentes atmosféricos e líquens que se desenvolveram naturalmente no perímetro urbano do município. As determinações analíticas foram realizadas através de um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. As maiores concentrações dos elementos em estudo foram encontradas nas amostras coletadas próximo as dependências de uma universidade, no entorno do centro de Frederico Westphalen e próximo ao trevo principal de acesso ao município às margens da BR 386, locais caracterizados pelo intenso tráfego veicular. Em comparação aos líquens retirados de área preservada, as amostras oriundas da zona urbana apresentaram maior acúmulo de metais, chegando a concentrações 237% superiores para Ca no ponto de amostragem 1 e 42% para S no ponto de amostragem 4.

PALAVRAS-CHAVE: Biomonitoramento, Líquens, Metais Pesados.

INTRODUÇÃO

A atmosfera urbana é constituída por uma complexa mistura de diferentes materiais particulados e gasosos, os quais, dependendo de suas concentrações e propriedades, podem caracterizar uma situação de poluição do ar atmosférico. É considerado poluente atmosférico tudo aquilo que for capaz de interferir na qualidade do ar a ponto de oferecer riscos à saúde e ao bem-estar público e causar danos aos materiais, fauna e flora.

O desenvolvimento e avanço dos processos industriais, o aumento da frota veicular e outros fatores trouxeram consigo a preocupação com o crescimento da concentração de poluentes atmosféricos. Os principais poluentes em ascensão devido ao aumento tecnológico e estilo de vida das populações são os compostos de enxofre (SO_2 , SO_3 , H_2S), compostos orgânicos de carbono (álcoois, aldeídos, cetonas, óxidos orgânicos), compostos de nitrogênio (NO , NO_2 , NH_3 , NO_3), monóxido e dióxido de carbono (CO , CO_2), compostos halogenados (HCl , HF , Cl , F), material particulado (mistura de compostos, onde se incluem os metais pesados), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e oxidantes fotoquímicos como o ozônio (O_3) e o nitrato de peroxiacetila (PAN) (COCCARO, 2001; MARTINS, 2009). A qualidade do ar é ainda afetada pelas condições meteorológicas, uma vez que estas interferem na maior ou menor diluição dos poluentes (COCCARO, 2001). Dessa forma torna-se cada vez mais importante um sistema constante de monitoramento, que resulte em dados confiáveis a respeito da qualidade do ar atmosférico.

Uma alternativa cada vez mais utilizada para o acompanhamento da qualidade do ar atmosférico consiste no biomonitoramento. Em relação a filtros de ar e coletores de depósitos, esta técnica apresenta a vantagem de não requerer custos elevados, apresentar eficiência para a monitoração de áreas amplas e por longos períodos de tempo. Coccaro (2001) aponta que vários são os estudos que indicam os líquens como um dos melhores indicadores da qualidade do ar, principalmente para o acompanhamento das concentrações do íon sulfato (SO_4^{2-}) e de metais pesados.

Os líquens são organismos poiquilohídricos, formados através da simbiose permanente entre um fungo (micobionte) e uma ou mais algas ou cianobactérias (fotobionte), que resulta em um talo de estrutura estável que não possui raízes ou cutículas cerosas e que depende principalmente da entrada de nutriente minerais atmosféricos e água (CARNEIRO, 2004; LEONARDO, 2010; NOGUEIRA, 2006; SILVA, 2002). 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 & VILEGAS, 1998).

Conforme afirma Coccaro (2001), o fungo é responsável pela absorção de água e minerais do meio ambiente, tornando 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.

A aplicação da técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX-RF) 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 EDX-RF 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 (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do ar na área de maior concentração urbana de Frederico Westphalen, através da determinação de metais pesados presentes em amostras de líquens do gênero *Parmotrema* utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX-RF), visando uma posterior aplicação desse monitoramento no mapeamento da região do ponto de vista da poluição ambiental.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no município de Frederico Westphalen, região norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Tendo como referência uma imagem de satélite representativa da área de maior concentração urbana e fluxo veicular do município, foram definidos oito pontos de amostragem (Figura 1).

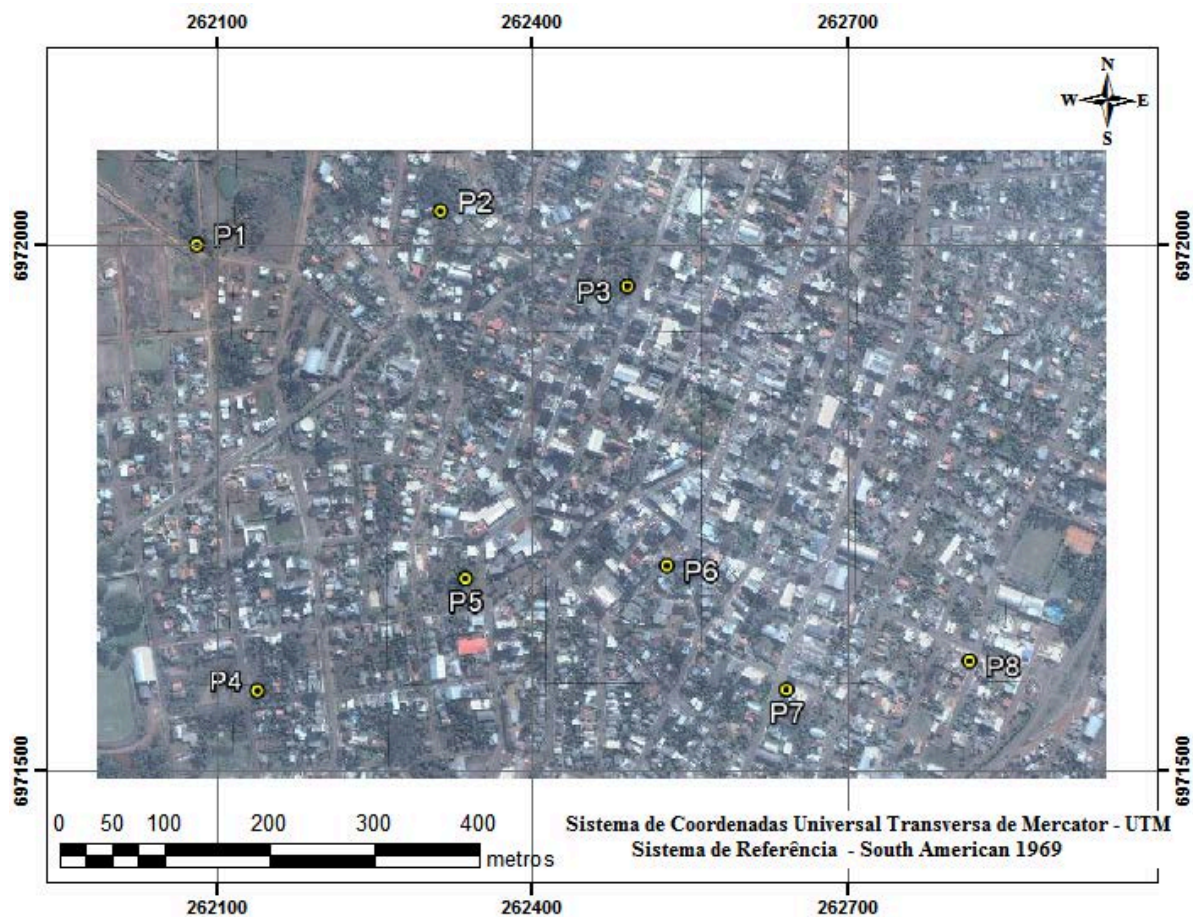


Figura 1: Imagem de satélite representativa da área de maior concentração urbana de Frederico Westphalen, onde foram definidos os pontos de amostragem.

De acordo com dados do Censo Demográfico, Frederico Westphalen possui uma população de 28.843 habitantes e aproximadamente 14.000 veículos automotores, dentre os quais se destacam os automóveis, motonetas e caminhonetes (IBGE, 2009). O município está localizado a uma latitude de 27°21'33" Sul e longitude 53°23'40" Oeste, com uma altitude média de 566 metros, dentro da faixa de clima subtropical úmido.

Os bioindicadores utilizados neste trabalho foram os líquens do gênero *Parmotrema*, epifíticos do tipo folhoso, comuns na região de estudo e de fácil identificação por apresentarem lobos relativamente largos e talo amarelo esverdeado (Figura 2).



Figura 2: Líquens folhosos do gênero *Parmotrema*.

Foram coletados líquens *Parmotrema* de área natural preservada, localizada na zona rural do município, e líquens deste mesmo gênero que naturalmente se desenvolveram na área urbana conforme os pontos de amostragem pré-estabelecidos. A coleta foi realizada com a utilização de luvas e material inerte para a raspagem dos bioindicadores dos troncos de diferentes espécies arbóreas que se encontravam a uma altura média de dois metros do solo. Os líquens foram armazenados em envelopes de papel até encaminhamento ao Laboratório de Análises e Pesquisas Químicas (LAPAQ) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), *campus* de Frederico Westphalen.

As amostras de líquens foram lavadas com água deionizada, secas em estufa com circulação de ar à temperatura de 60 °C por 24 horas e moídas manualmente com a utilização de gral e pistilo.

As determinações de metais pesados foram realizadas por meio de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo Shimadzu EDX-720, sendo utilizadas aproximadamente 10 g de líquen (peso seco) acondicionadas sob filme Mylar® de 6 µm de espessura, esticado ao fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura. Cada amostra foi submetida à análise em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos com as determinações analíticas de cálcio (Ca), silício (Si), ferro (Fe), alumínio (Al), potássio (K), enxofre (S), titânio (Ti) e bário (Ba) realizadas em amostras de líquens *Parmotrema* retirados dos pontos de amostragem e retirados de área rural preservada.

As maiores concentrações dos elementos Si, Fe, Al, S, Ti e Ba foram encontradas em líquens retirados do ponto de amostragem 4 (Figura 3). Este ponto de amostragem se encontra situado próximo a uma universidade com intenso tráfego veicular, o qual pode estar relacionado com as altas concentrações das espécies em análise encontradas.

Já as mais elevadas concentrações de Ca foram evidenciadas no ponto de amostragem 1, situado nas proximidades da mesma universidade anteriormente citada. Para o elemento K, as maiores concentrações foram encontradas em líquens retirados do ponto de amostragem 3, próximo ao centro comercial de Frederico Westphalen. Também se destaca o ponto de amostragem 8, situado próximo ao trevo principal de acesso ao município, por apresentar elevadas concentrações de todos os elementos em estudo.

Tabela 1: Concentrações de cálcio (Ca), silício (Si), ferro (Fe) e alumínio (Al) em líquens retirados dos oito pontos de amostragem, localizados na área de maior fluxo veicular de Frederico Westphalen.

Local de Amostragem	Ca (mg kg ⁻¹)	Si (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Al (mg kg ⁻¹)
P1	29.837±1.109	20.279±1.744	17.998±1.155	11.728±865
P2	14.763±1.562	20.684±965	15.869±626	11.387± 870
P3	13.916±1.879	13.074±586	8.809± 533	5.649± 230
P4	14.235±407	58.684±3.043	37.686±1.974	28.534±1.742
P5	17.131±235	17.775±934	11.928±614	7.450±508
P6	15.172±283	18.695±294	11.718±315	5.746±250
P7	12.064±591	22.101±1.485	11.972±813	10.014±653
P8	21.280±506	31.133±957	21.040±519	13.150±279
Área Rural	8.862,99	25.302,45	18.748,91	13.323,97

Tabela 2: Concentrações de potássio (K), enxofre (S), titânio (Ti) e bário (Ba) em líquens retirados dos oito pontos de amostragem, localizados na área de maior fluxo veicular de Frederico Westphalen.

Local de Amostragem	K (mg kg ⁻¹)	S (mg kg ⁻¹)	Ti (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)
P1	4.629±452	4.428±228	1.954±201	1.083±170
P2	6.124±264	6.132±669	2.226±415	854±95
P3	8.135±292	5.133±291	1.121±151	524±40
P4	6.313±649	7.029±346	4.527±306	2.630±419
P5	5.981±558	6.137±244	1.375±114	540±65
P6	7.199±237	6.133±228	1.617±323	639±125
P7	7.392±605	5.296±523	1.424±144	547±45
P8	6.313±344	5.169±295	2.126±272	1.050±281
Área Rural	5.321,72	4.954,10	2.132,13	1.348,64

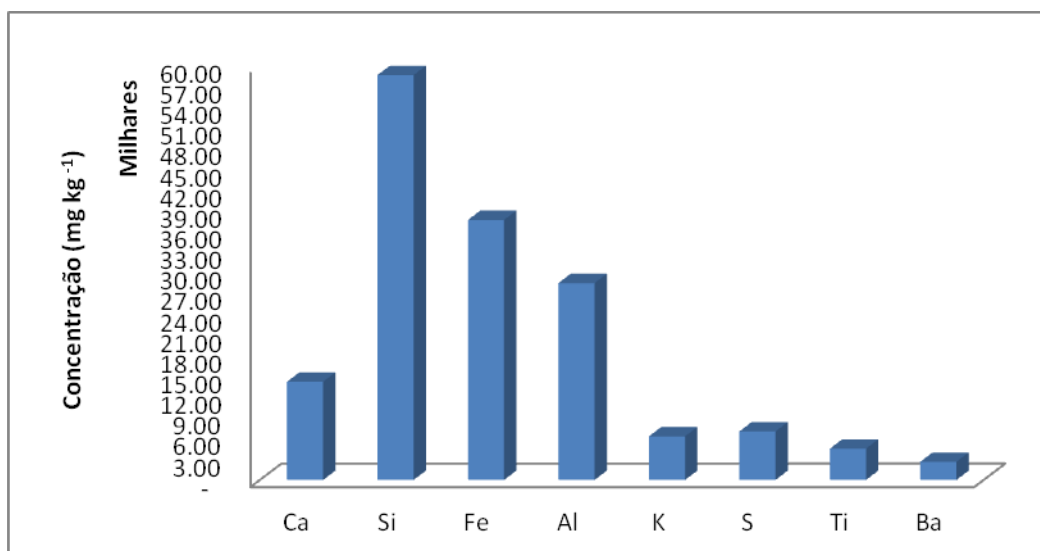


Figura 3: Resultados das determinações realizadas em líquens retirados do ponto de amostragem 4.

Além do fator relacionado ao tráfego de veículos, também pode ter contribuído para a maior concentração de metais na área do ponto de amostragem 4 os fatores ligados a topografia, uma vez que este local apresenta altitudes inferiores às áreas ao seu entorno.

A figura 4 apresenta a distribuição espacial de enxofre (S) na área em estudo. As maiores concentrações encontradas estão situadas a nordeste do cartograma, no ponto de amostragem 4.

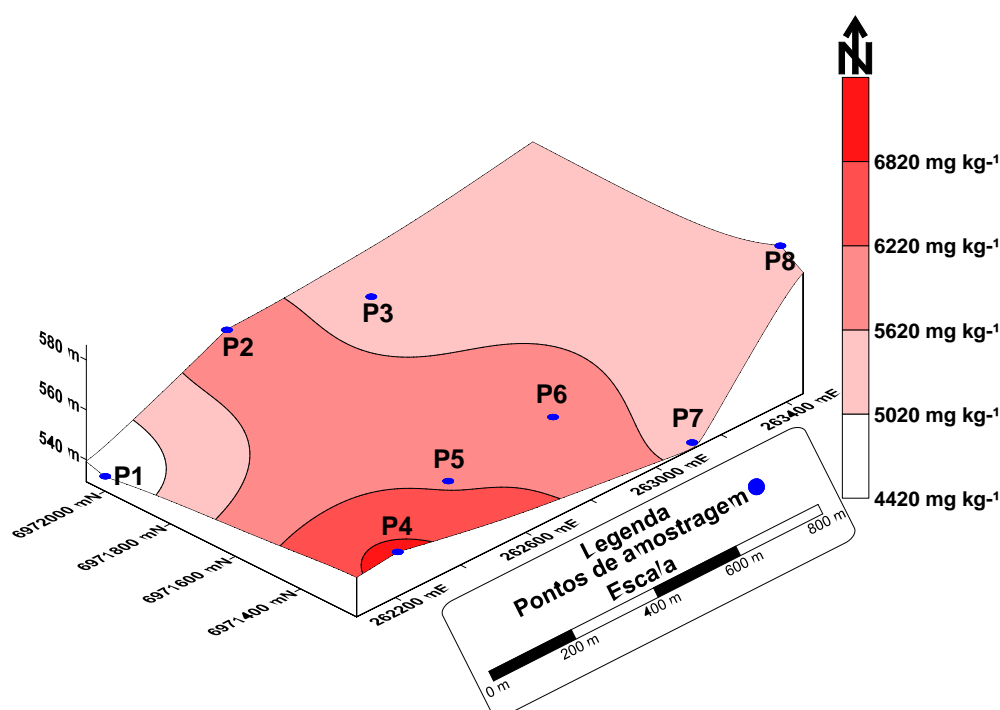


Figura 4: Espacialização da concentração de enxofre (S) nos pontos de amostragem.

As concentrações de enxofre variaram de 7.029 mg kg⁻¹ no ponto de amostragem 4 à 4.428 mg kg⁻¹ no ponto de amostragem 1. O S é uma das principais impurezas encontradas em combustíveis como a gasolina e o óleo diesel, sendo resultado da sua presença a formação do dióxido do enxofre (SO₂) durante o processo de queima dos combustíveis. Segundo Kemerich *et. al.* (2011), o SO₂ é liberado principalmente em situações de queima incompleta do óleo diesel, provocada em veículos cujo motor apresenta más condições de funcionamento.

As análises realizadas com amostras de líquens coletadas nos pontos de amostragem demonstraram um teor de acumulação dos elementos monitorados superior quando comparada aos líquens retirados de área preservada, situada na área rural do município. Os maiores aumentos de acumulação ocorreram com os elementos Ca (variação de 36 a 237%), K (variação de 12 a 39%) e S (variação de 4 a 42%), com maiores porcentagens nos pontos de amostragem 4 e 8, ambas localizadas em áreas com intenso tráfego veicular.

CONCLUSÃO

As maiores concentrações dos elementos determinados neste trabalho foram encontradas nos pontos de coleta próximos as dependências de uma universidade (pontos de amostragem 1 e 4), no entorno do centro de Frederico Westphalen (ponto de amostragem 3) e próximo ao trevo principal de acesso ao município às margens da BR 386 (ponto de amostragem 8). Estes locais são caracterizados pelo intenso tráfego de veículos, fator este de elevada relevância nos índices de acumulação de metais nos líquens coletados.

O gênero *Parmotrema* se mostrou um bom bioindicador para o monitoramento de diferentes elementos químicos presentes no ar atmosférico de Frederico Westphalen, permitindo o estudo de 8 diferentes espécies. Pode-se concluir também que, de uma forma geral, o ar atmosférico da área urbana do município não apresenta elevados níveis de contaminação, uma vez que o gênero em estudo não se desenvolve em ambientes contaminados e foi encontrado de forma abundante em todos os pontos de coletas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARNEIRO, R. M. A. Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade. 2004. 169f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, 2004.
2. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Rio de Janeiro: RJ, Ed. Interciência, p. 459-522, 2000.
3. COCCARO, D. M. B. Estudo da determinação de elementos-traço em líquens para monitoração ambiental. 2001. 122f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas e Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.
4. HONDA, N.K. & VILEGAS, W.A química dos líquens. Química Nova, v. 6, n. 21, p. 110-125, 1998.
5. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico, 2009. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=430850#topo>> Acessado em: 02ago 2012.
6. KEMERICH, P. D. C.; VASCONCELLOS, N. J. S.; MORTARI, S. R.; MORAIS FLORES, E. E. de. Biomonitoramento e variabilidade espacial do dióxido de enxofre em ar urbano. Ambiente & Água, v. 6, n. 3, 2011.
7. LEONARDO, L. Utilização de líquens como bioindicadores de contaminação atmosférica por radionuclídeos naturais e metais em região impactada por Tenorm. 2010. 136f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.
8. MARTINS, A.P.G. Casca de árvore como biomonitor de poluição atmosférica de origem veicular em parques urbanos da cidade de São Paulo. São Paulo, 2009. 97 p. Tese (Mestrado em Patologia) – FM, Universidade de São Paulo.
9. MOREIRA, T.C.L. Interação da vegetação arbórea e poluição atmosférica na cidade de São Paulo. Piracicaba, 2010. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo.
10. NOGUEIRA, C. A. Avaliação da poluição atmosférica por metais na Região Metropolitana de São Paulo utilizando a bromélia *Tillandsia usneoides* L. como biomonitor. 2006. 112f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
11. SILVA, R. A. *Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor padrão da qualidade do ar no distrito de Jaboatão –PE. 2002. 159f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.