

# **ANÁLISE DE LIQUENS POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA PARA ESTUDO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE SÃO PAULO**

**Alessandra Fuga<sup>1</sup>, Mitiko Saiki<sup>1</sup> e Marcelo P. Marcelli<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
alessandrafuga@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Instituto de Botânica, Seção de Micologia e Liquenologia  
Av. Miguel, 3687  
04301-902 São Paulo, SP  
mpmarcelli@superig.com.br

## **RESUMO**

No presente trabalho o método de análise por ativação neutrônica foi aplicado para determinar os elementos acumulados em amostras de líquen da espécie *Canoparmelia texana* coletada em duas regiões com níveis de poluição distintos: Parque Estadual Intervales, áreas consideradas não-poluída, pertencentes ao ecossistema de Mata Atlântica; e diversos pontos da área metropolitana de São Paulo. Os resultados obtidos nas análises mostraram que as amostras coletadas na região limpa apresentaram concentrações inferiores às obtidas para os diferentes pontos da região metropolitana e, além disso, estes locais podem ser agrupados segundo similaridades químicas e os grupos foram obtidos pela análise de cluster. As concentrações dos elementos Ba, Ca, Cl, Fe, K, Mn, Na, Rb e Zn foram obtidas em níveis de  $\mu\text{g g}^{-1}$  e os elementos As, Br, Co, Cr, Cs, La, Sb, Sc, Se e U em níveis de  $\text{ng g}^{-1}$ . A precisão e exatidão dos resultados foram avaliados por meio da análise do material certificado de referência IAEA 336 Lichen e os valores obtidos para este material foram concordantes com os valores certificados e apresentaram uma boa precisão com desvios padrão relativos inferiores à 11,4%.

## **1. INTRODUÇÃO**

O uso de organismos cosmopolitas para avaliação da poluição no meio ambiente vem se desenvolvendo notavelmente nas últimas décadas [1]. Estes organismos absorvem contaminantes ambientais e podem ser utilizados como indicadores da biodisponibilidade de um determinado contaminante durante um determinado período, permitindo, em certos casos, comparações entre níveis de contaminação em áreas geograficamente diferentes.

Tendo em vista os crescentes problemas relacionados com a poluição atmosférica na região metropolitana de São Paulo os quais atingem o meio ambiente e a saúde das populações torna-se de grande interesse o estabelecimento de metodologias tais como o biomonitoramento da qualidade do ar usando líquens. O biomonitoramento é um método que permite avaliar a resposta de organismos vivos à poluição, oferecendo vantagens como, custos reduzidos, eficiência no monitoramento de amplas áreas geográficas e de poluentes acumulados ao longo de um período e da possibilidade de avaliação de elementos químicos presentes em baixas concentrações no meio ambiente.

Dentre um grande número de tipos de materiais biológicos que têm sido empregados como biomonitores, os fungos liquenizados têm sido largamente analisados para a monitoração da poluição atmosférica. A sobrevivência destes espécimes depende, principalmente, da deposição atmosférica de nutrientes minerais e esta característica combinada com sua extraordinária capacidade de crescerem em um amplo espaço geográfico faz com que sejam considerados como os melhores bioindicadores para a poluição do ar [2].

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem por objetivo analisar amostras de *Canoparmelia texana*, um fungo liquenizado coletado em locais com diferentes níveis de poluição: ecossistema de Mata Atlântica localizado no Estado de São Paulo; e de pontos distintos da região metropolitana de São Paulo. A metodologia analítica aplicada foi análise por ativação neutrônica e foi feita análise de cluster para uma comparação entre os resultados obtidos para os líquens coletados em locais de níveis de poluição diferentes.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Amostras de Líquens para Análise**

#### **2.1.1. Espécie de líquen coletada**

A espécie de líquen escolhida para a coleta foi *Canoparmelia texana* (Tuck.) Elix & Hale que é um líquen epífito, folioso da família Parmeliaceae, extremamente abundante em praticamente todas as cidades não-litorâneas do Brasil. Ela aparece em regiões de poluição relativamente elevada, onde todas as outras espécies já desapareceram [3].

#### **2.1.2. Locais de coleta**

A coleta das amostras de líquens foi realizada no período de 2003 em duas regiões de níveis de poluição atmosférica distintos: Parque Estadual Intervales (PEI), área considerada não-poluída e diferentes pontos da região metropolitana de São Paulo. Na região metropolitana as amostras foram coletadas nas proximidades da Rede de Estação Automática da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. A Fig. 1 mostra os locais aonde foram coletadas as amostras da região metropolitana. Além destes pontos também foi coletada uma amostra no Instituto de Botânica, localizado na cidade de São Paulo.

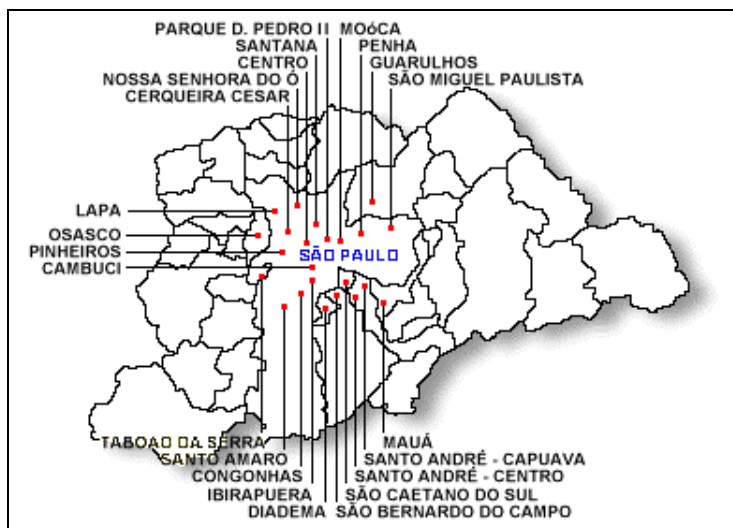
#### **2.1.3. Procedimento experimental para coleta**

Todas as amostras foram coletadas das árvores com o auxílio de uma faca de titânio, a uma altura de aproximadamente 1,50 m do solo e foram guardadas em sacos de papel para evitar a formação de bolores.

#### **2.1.4. Tratamento das amostras para análise**

No laboratório, para separar-se a casca da árvore do líquen, foram utilizados utensílios pertencentes a um kit ortodôntico (tesoura, pinça de tamanho médio e outros). Após este procedimento, as amostras foram observadas em microscópio estereoscópico para que tecidos mortos e substratos remanescentes, além de corpos estranhos fossem removidos. Após a

limpeza foi realizada a lavagem das amostras na qual utilizou-se água purificada Milli-Q. Após a lavagem foi feita secagem por cerca de 16 horas em liofilizador a uma pressão de  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar. Em seguida foi feita moagem das amostras utilizando-se micromoinho. Cerca de 150 mg de amostra de líquen foram pesados para análise.



**Figura 1. Pontos de amostragem de líquens na região metropolitana de São Paulo.**

## **2.2. Preparo de Soluções Padrão**

### **2.2.1. Soluções padrão estoque de elementos**

Para preparação dos padrões sintéticos elementares para análise por ativação com nêutrons foram utilizadas soluções padrão dos seguintes elementos: Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Se, V, U e Zn adquiridas da SpexCertiPrep, EUA e a solução padrão de La foi adquirida da Aldrich, EUA. A partir das soluções-estoque foram preparadas soluções padrões simples ou multielementares por meio da sua diluição em balão volumétrico de 25 mL previamente verificados quanto à sua calibração. Os padrões sintéticos foram preparados pipetando-se alíquotas de 50 ou 100  $\mu\text{L}$  de solução-padrão simples ou multielementares sobre tiras de papel de filtro Whatman nº 42, usando um pipetador automático. As tiras de papel foram colocadas em um dessecador para secagem à temperatura ambiente. Após a secagem estas tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno os quais foram selados com seladora elétrica.

## **2.3. Procedimento para Análise por Ativação Neutrônica (AAN)**

Os elementos estudados foram determinados por Análise por Ativação Neutrônica (AAN). O reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) foi utilizado para as irradiações com nêutrons. Dois procedimentos distintos de irradiação foram utilizados de acordo com o elemento químico a ser determinado. As irradiações curtas de 5 minutos foram realizadas sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $5,0 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

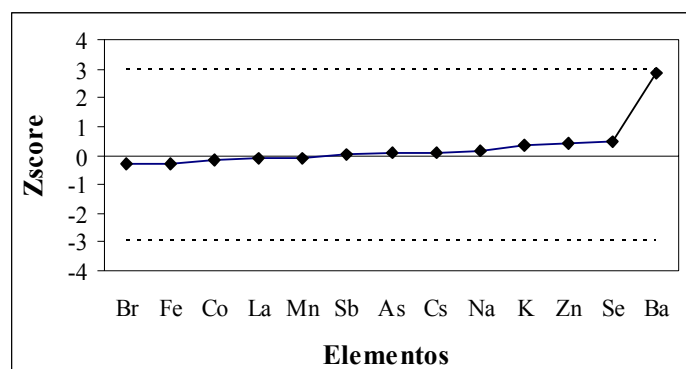
<sup>1</sup> e as irradiações longas de 16 horas com fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $1,0 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . As medidas das atividades gama foram feitas no detector de Ge hiperpuro (modelo GX2020, da Canberra) acoplado a um processador integrado de sinais (modelo 1510), a uma Placa Analisador Multicanal Sistema 100 (ambos da marca Canberra) e a um microcomputador. A resolução do sistema utilizado foi de 1,06 keV para o pico de 122,06 keV do <sup>57</sup>Co e de 2,0 keV para o pico de 1332,50 keV do <sup>60</sup>Co. Diariamente foram realizadas medidas de uma fonte <sup>57</sup>Co + <sup>60</sup>Co para verificar o funcionamento do equipamento. Para aquisição dos dados de contagens utilizou-se o Programa S100 da Canberra e os espectros gama gravados em disquete foram posteriormente processados usando o programa VERSAO2. Os radioisótopos foram identificados pelas energias dos raios-gama e suas meias-vida e as concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo de análise por ativação [4]. Todas as concentrações dos elementos são expressas na base seca.

#### 2.4. Análise de Material Certificado de Referência.

O controle da qualidade dos resultados com relação à precisão e exatidão foi feito por meio da análise do material certificado de referência IAEA-336 Lichen adquirida da Agência Internacional de Energia Atômica. As condições experimentais utilizadas para a análise do material certificado de referência foram as mesmas utilizadas para as análises das amostras de líquens. Para expressar os resultados das análises do material de referência na sua base seca foi determinada a percentagem de perda de peso (9,8%) nas secagens feitas a 85°C.

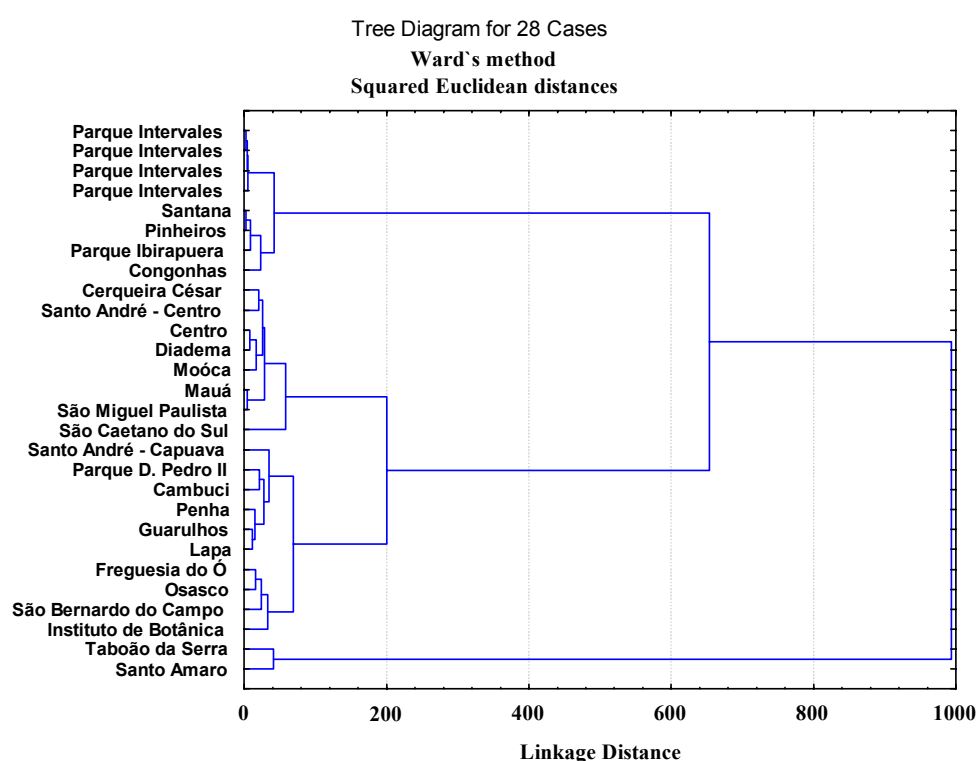
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o material certificado de referência IAEA 336 Lichen mostram, em geral, boa concordância com os valores certificados. Para o material IAEA 336 Lichen foram obtidos erros relativos de 0,1 a 11,7% e valores de desvios padrão relativos de 0,2 a 11,4%. Resultados menos precisos foram obtidos para o elemento Ba. Os resultados obtidos para o material de referência também foram avaliados por meio do cálculo da diferença padronizada ou Zscore [5]. Os valores de Zscore obtidos estão apresentados na Fig. 2. e foram  $|Z| < 3$  indicando que os resultados estão dentro da faixa dos valores certificados em um nível de confiança de 99%.



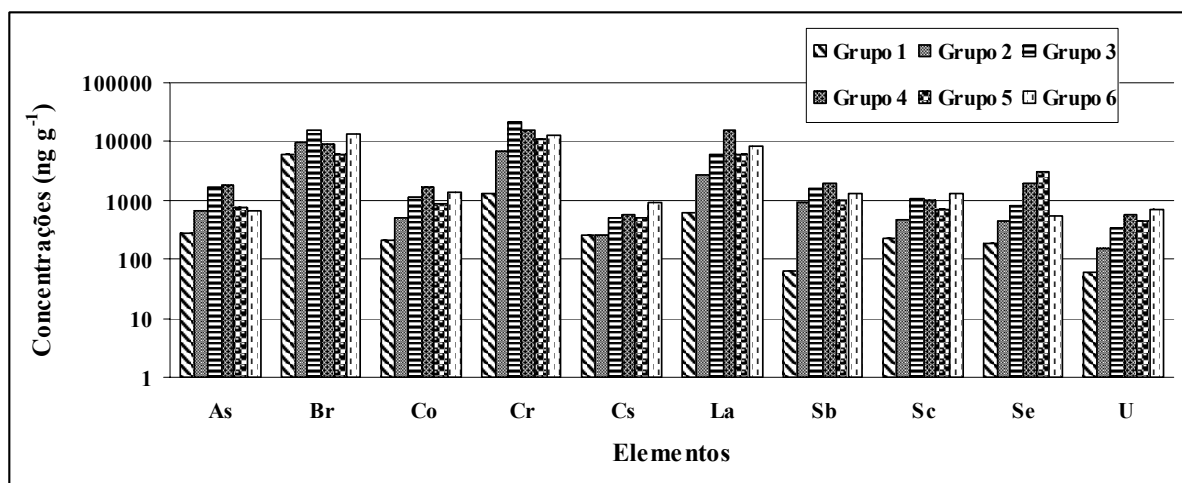
**Figura 2. Valores de Zscore para os elementos no material certificado de referência IAEA 336 Lichen.**

Para os resultados obtidos na análise de líquens, foi feita a análise de clusters para uma comparação entre os dados obtidos para líquens de locais com diferentes níveis de poluição. O dendrograma obtido na análise de cluster está apresentado na Fig. 3 e mostra as regiões agrupadas segundo suas similaridades quanto às concentrações dos elementos químicos determinados. Pode-se notar a formação de seis grupos distintos: grupo 1 formado pelas quatro amostras coletadas no Parque Estadual Intervales; grupo 2 formado pelas amostras de Santana, Pinheiros, Parque Ibirapuera e Congonhas; grupo 3, amostras coletadas em Cerqueira César, Santo André – Centro, Centro, Diadema, Moóca, Mauá, São Miguel Paulista, São Caetano do Sul; grupo 4 formado pelas amostras de Santo André – Capuava, Parque D. Pedro II, Cambuci, Penha, Guarulhos e Lapa; grupo 5 formado por amostras coletadas na Freguesia do Ó, Osasco, São Bernardo do Campo e Instituto de Botânica; e grupo 6 formado pelas amostras de Taboão da Serra e Santo Amaro.

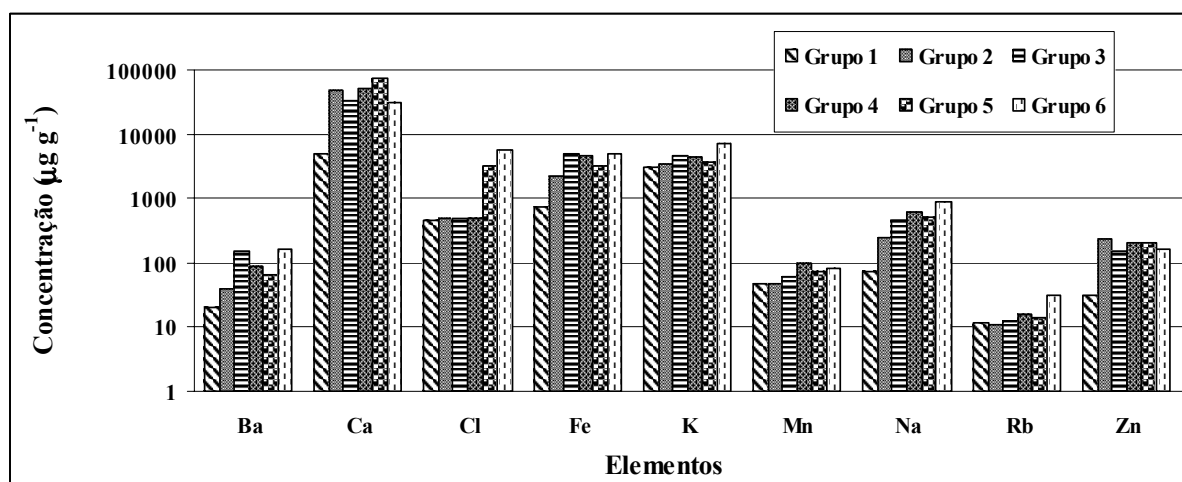


**Figura 3. Dendrograma da análise de cluster.**

As Figs. 4 e 5 mostram a média das concentrações de cada grupo para os elementos considerados. Na Fig. 4 os elementos estão apresentados na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$  e na Fig. 5. os elementos estão apresentados na ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$ .



**Figura 4. Média das concentrações dos grupos, em ng g<sup>-1</sup>.**



**Figura 5. Média das concentrações dos grupos, em μg g<sup>-1</sup>.**

Das Figs. 4 e 5 pode-se notar que para a maioria dos elementos as concentrações obtidas para as amostras do Parque Estadual Intervales são inferiores às concentrações obtidas para as amostras da região metropolitana de São Paulo (As, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, La, Na, Sb, Sc, Se, U e Zn). Já as concentrações obtidas para os elementos Cs, K, Mn e Rb no PEI apresentaram-se praticamente, da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas para a região metropolitana. Para estes elementos, as fontes geogênicas são mais importantes do que as fontes antropogênicas [6].

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os materiais certificados de referência indicaram que a ativação neutrônica é viável para a análise de líquens em estudos de biomonitoração. As concentrações

de elementos obtidas para os líquens coletados nos locais limpos de ecossistemas preservados podem ser utilizadas para comparação com os resultados obtidos em amostras de regiões consideradas poluídas. Dentro da região metropolitana de São Paulo locais distintos apresentaram similaridades químicas quanto suas concentrações de elementos acumulados pelo líquen.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à AIEA, FAPESP e CNPq do Brasil pelo suporte financeiro.

### REFERÊNCIAS

1. M. E. Conti; G. Cechetti, "Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review," *Environmental Pollution*, **Vol. 114**, pp.471-475 (2001).
2. J. Garty, "Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: Theory and Application," *Critical Reviews in Plant Sciences*, **Vol. 20**, pp.309-371 (2001).
3. M. P. Marcelli, "History and current knowledge of Brazilian lichenology. In: LICHENOLOGY in Latin America: history, current knowledge and application. São Paulo: CETESB, pp. 25-45 (1998).
4. D. De Soete; R. Gibels; J. Hoste, *Neutron Activation Analysis*, Wiley Interscience, New York, USA (1972).
5. P. Bode, , *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Ph. Thesis, The Netherlands, Delft University of Technology (1996).
6. C. Reimann, *Chemical Elements in the Environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*, Springer, Berlin, Germany (1998).