

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM BIOMONITORES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Ana M. G. Figueiredo*, Mitiko Saiki*, R.B.Ticianelli*, M. Domingos**, E.S.Alves** e M.P.Marcelli**

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil

** Instituto de Botânica
Caixa Postal 4005, CEP 01061-970
São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

A importância tecnológica dos elementos terras raras (ETR) tem-se tornado cada vez mais significativa devido à sua crescente utilização na indústria moderna. Consequentemente, a contaminação ambiental por ETR pode se tornar importante, e não há até o momento informações precisas sobre os efeitos biológicos dos ETR em plantas, animais e no homem. A utilização de biomonitores para o controle de poluição ambiental tem sido uma alternativa ecológica e econômica encontrada em países da Europa e dos Estados Unidos para minimizar os altos custos de instrumentações convencionais. No presente trabalho, a técnica de análise por ativação neutrônica foi utilizada para a determinação de La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu no líquen *Canoparmelia texana* e na bromélia *Tillandsia usneoides*, espécies que vêm sendo muito utilizadas como monitores de poluição atmosférica. Foram coletadas amostras em São Paulo, em regiões com diferentes níveis de poluição do ar. Os resultados mostraram uma retenção dos ETR nos biomonitores, indicando boas possibilidades de seu uso no estudo de contaminação ambiental pelos ETR.

I. INTRODUÇÃO

Os biomonitores surgiram como uma alternativa aos instrumentos convencionais no controle de poluição ambiental, por apresentar uma série de vantagens, como baixo custo, permitir a medição de vários contaminantes presentes em grandes áreas e monitoração de vários lugares simultaneamente[1]. Os biomonitores de poluição do ar são freqüentemente epífitos, que não apresentam contacto com o solo e retiram os nutrientes da atmosfera, de modo que os teores elementares de seus tecidos refletem os contaminantes atmosféricos.

As plantas superiores, em especial as espermatófitas, os fungos, musgos e líquens são os grupos mais utilizados como indicadores biológicos de metais. Líquens e musgos têm sido largamente utilizados como indicadores de qualidade do ar em vários países da Europa[2,3]. A bromélia *Tillandsia usneoides* L. tem sido utilizada como monitor de poluição atmosférica, devido às suas características morfológicas e fisiológicas. Esta espécie é bem adaptada a regiões secas e quentes, daí sua utilização como biomonitor em áreas tropicais [4,5]. *Canoparmelia texana* (Tuck.) Elix & Hale é um líquen epífito, folhoso da

família Parmeliaceae, extremamente abundante em praticamente todas as cidades não litorâneas do Brasil. Ele aparece em regiões de poluição relativamente elevada, onde todas as outras espécies já desapareceram.

A importância tecnológica dos elementos terras raras (ETR) tem-se tornado cada vez mais significativa, devido à sua crescente utilização na indústria moderna. Esses processos industriais podem resultar em emissões desses elementos para o meio ambiente. Alguns ETR em particular podem ser introduzidos preferencialmente no ambiente por atividades antropogênicas. Consequentemente, a contaminação ambiental por ETR em amostras biológicas pode se tornar importante.

Existem poucas informações sobre os teores dos ETR, seu comportamento e absorção pelas plantas [6,7]. Isso se deve, principalmente, à dificuldade analítica para sua determinação, especialmente em plantas, onde se apresentam em muitas vezes em concentrações na faixa de partes por bilhão e até partes por trilhão [8]. Com o uso de metodologias analíticas sensíveis, como a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivo (ICP-MS) [9] e Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) [10], tem sido possível aprofundar os estudos nessa área

No presente trabalho, a INAA foi aplicada à determinação dos ETR La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu no líquen *Canoparmelia texana* e na bromélia *Tillandsia usneoides*, coletados em São Paulo, em regiões com diferentes níveis de poluição, com o objetivo de se verificar uma possível retenção desses elementos nos biomonitores estudados, visando posterior aplicação destas espécies no mapeamento de regiões de interesse, sob o ponto de vista da contaminação ambiental pelos ETR.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Tillandsia usneoides *Tillandsia usneoides* L. é uma espécie epífita de larga distribuição e representativa da família Bromeliaceae tropical e sub-tropical. É considerada uma planta aérea, pois sua sobrevivência depende totalmente do ar. Apresenta alta superfície de exposição, o que permite a acumulação de elementos atmosféricos. Outras características interessantes para biomonitoração da qualidade do ar são crescimento lento e nenhum contacto com o solo.

Canoparmelia texana (Tuck) Elix & Hale é uma espécie de líquen folioso epífita da família Parmeliaceae. Este líquen apresenta talos largos (5 a 20 cm de diâmetro) e crescimento radial de cerca de 0,5 a 5 mm por ano.

Locais de Estudo. Foram escolhidas regiões ou na região metropolitana de São Paulo, ou próximas a ela. São Paulo apresenta um clima do tipo Cwa (de acordo com o sistema Koppen), caracterizado por um verão quente e úmido (temperatura média maior que 22°C no mês mais quente), inverno seco (temperaturas médias no mês mais frio abaixo de 18°C) e chuvas anuais em torno de 1300 mm [11]. A cidade é sujeita a freqüentes inversões térmicas. É uma das maiores cidades do mundo, com uma população de cerca de 18 milhões de habitantes. Segundo a CETESB, 4 milhões de veículos motores são os principais responsáveis pela poluição do ar na cidade.

Tillandsia usneoides As plantas de *T. usneoides* foram coletadas em um parque público em Paranapiacaba, SP, situado a cerca de 50 km da cidade de São Paulo, uma região que não é atingida pelos poluentes do ar de São Paulo. Cerca de 5 g de massa de planta foram acondicionadas em redes de polietileno com aberturas de 1 cm. As amostras foram penduradas a uma altura de 1,0 m do solo em um dispositivo que girava com o vento, de modo que a haver um contato homogêneo de toda a massa da planta com o ar. As amostras assim preparadas foram colocadas em três regiões da cidade de São Paulo: no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), na Cidade Universitária, local afastado de avenidas com tráfego intenso, na Av. dos Bandeirantes, próximo ao aeroporto de Congonha, e na Av. Dr. Arnaldo, grandes e movimentadas avenidas de São Paulo, submetidas à poluição de carros, ônibus e caminhões.

C. texana. Como esse líquen ocorre naturalmente em regiões poluídas, foram coletadas amostras nos próprios

pontos de ocorrência localizados nas seguintes regiões, a saber: a) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) localizado na Campus da Cidade Universitária, SP em um ponto afastado de vias de tráfego e veículos; b) próximo ao Anfiteatro da Universidade situado também dentro do Campus da Cidade Universitária (USP), em ponto com alto tráfego de veículos e perto de prédios em construção; c) em Campo Limpo Paulista, cidade situada a cerca de 100 km de São Paulo, perto de uma estrada não pavimentada.

Amostragem No caso do líquen *C. texana*, as amostras foram cuidadosamente retiradas de troncos de árvores a uma altura de 1,30m do solo, usando uma faca de titânio e colocadas em sacos de papel. Sacos plásticos não são adequados para acondicionar líquens, devido à umidade e formação de bolor. No caso da *T. usneoides*, as amostras foram coletadas de cada local escolhido após uma exposição de 16 semanas e foram armazenadas a uma temperatura de -20°C até a análise.

Tratamento das Amostras As amostras de *C. texana* foram examinadas no laboratório em um microscópio Olympus, modelo SZ4045, e foram limpas para remover substratos e outros materiais aderentes. As amostras foram então imersas em água destilada por um a dois minutos, para remover poeira e areia. As amostras de *T. usneoides* não sofreram nenhum tratamento de lavagem.

As amostras foram liofilizadas por 16 h a uma pressão de $4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Após esse procedimento, foram trituradas e homogeneizadas em almofariz de ágata.

Preparação dos Padrões Soluções padrão dos elementos analisados foram preparadas dissolvendo-se óxidos de terras raras da Johnson Matthey Chemicals de pureza espectroscópica, previamente calcinados, em ácido nítrico diluído a quente. Somente para o caso do Ce foi utilizada a solução padrão de nitrato de cério do National Institute of Standards and Technology (NIST) adquirida já pronta para uso. Foram preparadas soluções elementares ou multielementares, diluindo-se alíquotas destas soluções padrão. Das soluções assim preparadas, volumes convenientes foram pipetados em tiras de papel de filtro Whatman 42, que foram secos e acondicionados em envelopes de polietileno. Na análise do material de referência, cerca de 200 mg do Orchard Leaves (NIST SRM 1571) foram pesados em envelopes de polietileno.

Irradiação e Contagem. As amostras, numa faixa de 150 a 200mg, foram acuradamente pesadas em envelopes de polietileno selados a quente. Amostras e padrões foram inseridos em recipientes de alumínio e irradiados por 16 h em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹.

Após tempos de decaimento de 5 e de 15 a 20 dias do término da irradiação, amostras e padrões foram medidos em um espectrômetro de raios gama constituído de um detector de Ge hiperpuro acoplado a um processador integrado de sinal 1510 e um analisador de 8192 canais S-100, Canberra. A resolução do detector foi de 1,78 keV para

o pico de 1332 keV do ^{60}Co . Os espectros de raios gama foram analisados pelo programa VISPECT, que localiza os picos e calcula suas energias e áreas dos fotopicos. O cálculo da concentração dos elementos analisados foi feito pelo método comparativo de análise por ativação.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o material de referência Orchard Leaves e os valores de informação estão na Tabela 1. Os resultados obtidos para as amostras de *T. usneoides* e *C. texana* estão na Tabela 2.

TABELA 1. Concentrações de ETR no Material de Referência Orchard Leaves (NIST SRM 1571). Resultados em $\mu\text{g}/\text{kg}$

Elemento	Este Trabalho	Valores de Informação
La	$1,067 \pm 0,012$	(1)*
Ce	$0,90 \pm 0,04$	(0,9)
Nd	$0,62 \pm 0,09$	(0,57)
Sm	$0,094 \pm 0,001$	(0,1)
Eu	$0,24 \pm 0,002$	(0,021)
Tb	$0,012 \pm 0,002$	
Yb	$0,019 \pm 0,004$	(0,025)
Lu	$0,003 \pm 0,001$	

* Valores informativos.

TABELA 2. Concentrações de ETR em Amostras de *Tillandsia usneoides* e *Canoparmelia texana*. Resultados em $\mu\text{g}/\text{kg}$

Elemento	<i>Tillandsia usneoides</i>			<i>Canoparmelia texana</i>		
	IPEN	Av. Bandeirantes	Av. Dr. Arnaldo	IPEN	Anfiteatro USP	Campo Limpo
La	$1,702 \pm 0,011$	$2,177 \pm 0,021$	$4,157 \pm 0,021$	$1,238 \pm 0,005$	$7,05 \pm 0,05$	$38,7 \pm 0,1$
Ce	$2,97 \pm 0,01$	$5,15 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,04$	$2,89 \pm 0,01$	$16,58 \pm 0,04$	$11,82 \pm 0,03$
Nd	$1,62 \pm 0,10$	$2,18 \pm 0,12$	$2,94 \pm 0,11$	$1,53 \pm 0,15$	$6,52 \pm 0,21$	$4,05 \pm 0,05$
Sm	$0,145 \pm 0,001$	$2,232 \pm 0,001$	$0,365 \pm 0,001$	$0,117 \pm 0,003$	$1,055 \pm 0,001$	$0,523 \pm 0,001$
Eu	$0,038 \pm 0,002$	$0,063 \pm 0,003$	$0,080 \pm 0,003$	$0,027 \pm 0,001$	$0,181 \pm 0,002$	$0,108 \pm 0,001$
Tb	$0,017 \pm 0,004$	$0,018 \pm 0,004$	$0,021 \pm 0,006$	$0,011 \pm 0,001$	$0,204 \pm 0,003$	$0,061 \pm 0,003$
Yb	$0,036 \pm 0,004$	$0,052 \pm 0,004$	$0,098 \pm 0,004$	$0,045 \pm 0,001$	$0,347 \pm 0,007$	$0,134 \pm 0,006$
Lu	$4,0 \pm 0,1$	11 ± 1	18 ± 1	$9,9 \pm 0,3$	$60,1 \pm 0,5$	$23,3 \pm 0,3$

Os resultados obtidos foram calculados na base seca do material e as incertezas dos resultados foram calculadas utilizando os erros de estatística de contagem das amostras e padrões. A análise do material de referência Orchard Leaves demonstrou uma boa concordância com os valores de informação (Tabela 1). Os resultados da Tabela 2 mostram que ocorreu uma absorção dos ETR nos biomonitores estudados. Isso fica bem evidente no caso da bromélia *Tillandsia usneoides*, onde se observa um aumento na concentração dos ETR com o aumento do grau de poluição dos locais estudados. Para o líquen *C. texana*, notou-se uma alta concentração dos ETR nas amostras coletadas próximo ao Anfiteatro da USP e em Campo Limpo (Tabela 1). Esses resultados também podem ser devidos ao acúmulo dos ETR do material particulado do solo, pelo fato de as amostras terem sido coletadas próximo a construções (no caso de Anfiteatro da USP) e a

uma estrada não pavimentada (no caso de Campo Limpo). É interessante notar que os valores obtidos para as duas espécies em amostras coletadas no IPEN foram muito semelhantes, apesar de serem espécies bem distintas. Os resultados obtidos indicam uma boa possibilidade de utilização dessas espécies como biomonitores para poluição de ETR.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, ao CNPq e à AIEA pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS

[1] MARKERT, B., **Plants as biomonitors-potential advantages and problems**. In: ADRIANO, D.C.; CHEN, Z.S.; YANG, S.S. Biogeochemistry of Trace Elements, Science and Technology Letters, Northwood, 601-613, 1994.

[2] STEINNES, E.; KROG, H. , **Mercury, arsenic and selenium fall-out from an industrial complex studied by means of lichen transplants**, Oikos, vol. 28, p 160-164, 1977.

[3] MARKERT, B.; HERPI, U.; BERLEKAMP, J.; ORHLMANN, J.; GRODZINSKA, K.; MANKOVSKA, B.; SUCHARA, I. SIEWERS, U.; WECKERT, V.; LIETH, H.,

A comparison of heavy metal deposition in selected Eastern European countries using the moss monitoring method, with special emphasis on the “Balck Triangle”, Sci. Total Environ., vol. 193, p. 85-100, 1996.

[4] CALASANS, C.F.; MALM, O., **Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish moss, *Tillandsia usneoides* (L.),** Sci. Total Environ., vol. 208, p. 165-177, 1997.

[5] PYATT, F.B.; GRATAN, J.P.; LACY, D.; PYATT, A.J.; SEAWARD, R.D., **Comparative effectiveness of *Tillandsia usneoides* L. and *Parmotrema praesorediosum* (NYL.) hale as bio-indicators of atmospheric pollution in Louisiana (U.S.A),** Water, Air Soil Poll. , vol. 111, p. 317-326, 1999.

[6] MARKERT, B. **The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants,** Phytochemistry, vol. 26, p. 3167-3170, 1987

[7] KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants,** CRC Press, Florida, 250p., 1984.

[8] MARKERT, B.; PIEHLER, H.; LIETH, H.; SUGIMAE, A., **Normalization and calculation of lanthanide element concentration in environmental samples,** Radiat. Environ. Biophys., vol. 28, p. 213-221, 1989.

[9] MARKERT, B.; DE LI, Z., **Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem,** Sci. Total Environ., vol. 103, p. 27-35, 1991.

[10] CAPLAN, J.; LOBERSLI, E.; NAEUMANN, R.; STIENNES, E., **A neutron activation study of trace element contents in plants growing on soils of different acidity,** J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, vol. 114, p. 13-19, 1987.

[11] SETZER, J. **Atlas climático e ecológico do estado de São Paulo,** Comissão Interestadual da Bacia do Paraná –Uruguai/Centrais Elétricas de São Paulo, São Paulo, Brasil, 41p., 1996.

ABSTRACT

The rare earth elements (REE) are becoming more and more important from the technological point of view, due to their increasing use in modern industry. Due to this fact, environmental contamination by REE may become significant, and little information are still available about biological effects of REE in plants, animals and human beings. The use of biomonitors to control environmental pollution has been an ecological and economical alternative in Europe and United States, to minimize the high costs of conventional equipments. In the present paper, neutron activation analysis was employed to determine La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu in the lichen *Canoparmelia texana* and in *Tillandsia usneoides*, species that have been widely used as monitors of atmospheric pollution. The results showed an accumulation of REE in the biomonitors, indicating good possibilities of their utilization in the study of environmental contamination by REE.