

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

**Eliane Pereira dos SANTOS¹, Mariele FIOREZE¹, Pedro Daniel da Cunha KEMERICH²,
Alessandra Pellizzaro BENTO³, Orlando de CARVALHO JÚNIOR⁴.**

- (1) Universidade Federal de Santa Maria, UFSM. Centro de Educação Superior Norte – RS, CESNORS. Linha Sete de Setembro, s/n, BR 386, Km 40, CEP 98400-000, Frederico Westphalen, RS. Tel: (55) 3744-8964. Endereço eletrônicoS: elianeps@ufsm.br; mariele.fioreze@gmail.com.
- (2) Universidade Federal do Pampa, UNIPAMPA. Av. Pedro Anunciação, s/n, Vila Batista, CEP 96570-000, Caçapava do Sul, RS. Tel: (55) 3281-1711. Endereço eletrônico: pdck@pop.com.br.
- (3) Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, Epagri. Rodovia Admar Gonzaga, 1.347, Itacorubi, CEP 88034-901, Florianópolis, SC. Tel: (48) 3665-5000. Endereço eletrônico: bentoalep@hotmail.com.
- (4) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR. Avenida dos Pioneiros, 3131, CEP 86036-370, Londrina, PR. Tel: (43) 3315-6100. Endereço eletrônico: orlandocarvalhojr@yahoo.com.br.

Introdução

Poluição Atmosférica
Biomonitoramento da Qualidade do Ar e uso de Líquens
Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

Material e Métodos

Caracterização da Área em Estudo
Bioindicadores Utilizados no Trabalho
Coleta e Preparo das Amostras
Determinações Analíticas
Variação Espacial das Concentrações de Silício e Enxofre

Resultados e Discussão

Conclusões

Referências Bibliográficas

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 biomonitores destacam-se os líquens, organismos cujas características morfo/fisiológicas permitem o acúmulo de diversos elementos. Neste trabalho foi avaliada a qualidade do ar na área de maior concentração urbana de Frederico Westphalen através do monitoramento de elementos químicos, entre os quais metais pesados e enxofre, 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 dos elementos, chegando a concentrações 237% superiores para Ca no ponto de amostragem 1 e 42% para S no ponto de amostragem 4.

Palavras-chave: Biomonitoramento, EDXRF, líquens, metais pesados, qualidade do ar.

ABSTRACT – *E.P. dos Santos, M. Fioreze, P.D.C. Kemerich, A.P. Bento, O. de Carvalho Jr. - Use of lichens and Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer for air quality monitoring.* The increasing concentration of particulate and gaseous materials such as metals and polycyclic compounds in atmospheric air underscores the importance of monitoring systems. Among the biomonitors are highlights the lichens, whose morphological and physiological characteristics allow the accumulation of elements. In this study was evaluated the air quality in the most densely populated urban area in Frederico Westphalen, by the monitoring of chemical elements, including heavy metals and sulfur, in the lichens of *Parmotrema*. There were analyzed samples of lichens from the preserved area of the interference of urban pollutants and lichens which developed naturally in the urban perimeter. The analytical determinations were carried out by an Energy Dispersive X-ray Spectrometer. The highest concentration of the analyzed elements were found in a sample collected near to the dependences of a university, around downtown of Frederico Westphalen and near to the main clover of access to the city along the BR 386. These places are characterized by heavy vehicular traffic. Compared to lichens taken from a preserved area, the samples from the urban area had a higher accumulation of elements, reaching 237% higher concentrations of Ca at the sampling point 1 and 42% of S at the sampling point 4.

Keywords: Biomonitoring, EDXRF, lichens, heavy metals, air quality.

INTRODUÇÃO

Poluição Atmosférica

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. O conceito de poluente atmosférico é descrito pela Resolução CONAMA n.º 03/1990 como

“qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos (...)” (Brasil, 1990). Assim, 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. De acordo com Braga et al. (2002), esses materiais podem ser divididos em poluentes primários, quando emitidos diretamente pela fonte poluidora, e em poluentes secundários, quando formados a partir de reações entre os poluentes primários e os componentes naturais da atmosfera.

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 (SO₂, SO₃, H₂S), compostos orgânicos de carbono (álcoois, aldeídos, cetonas, óxidos orgânicos), compostos de nitrogênio (NO, NO₂, NH₃, nitratos), monóxido e dióxido de carbono (CO, CO₂), compostos halogenados (HCl, HF, cloretos, fluoretos), material particulado (mistura de compostos, onde se incluem os metais pesados), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e oxidantes fotoquímicos como o ozônio (O₃) 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.

A legislação brasileira trata de forma ampla o problema da poluição atmosférica. No Brasil, os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) e aprovados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução CONAMA n.º 03/90, a qual estabelece como Padrões Primários de Qualidade do Ar as concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, e como Padrões Secundários de

Qualidade do Ar as concentrações de poluente abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso ao bem-estar da população, o mínimo de dano à fauna e flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral (Brasil, 1990).

A Lei n.º 8.723, de 28 de outubro de 1993, que trata sobre a redução de emissão de poluentes em veículos automotores, considerados uma das mais importantes fontes móveis de emissão de poluentes atmosféricos, estabelece limites de emissão de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), aldeídos (CHO) e partículas em veículos leves fabricados a partir de 1º de janeiro de 1997 (Brasil, 1993). Já a Resolução CONAMA n.º 382, de 26 de dezembro de 2006, que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, traz em seus Anexos os limites de emissão para poluentes provenientes de geração de calor a partir da combustão externa de óleo combustível, gás natural, bagaço de cana-de-açúcar, e derivados da madeira, de turbinas a gás para geração de energia elétrica, do processo de refinarias de petróleo, fabricação de celulose, fusão secundária de chumbo, e da indústria de alumínio primário, de fornos de fusão de vidro, da indústria do cimento portland, da produção de fertilizantes, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico e nas indústrias siderúrgicas integradas e semi-integradas e usinas de pelotização de minério de ferro (Brasil, 2006). Complementarmente, a Resolução n.º 436, de 22 de dezembro de 2011, estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007 (Brasil, 2011).

Biomonitoramento da Qualidade do Ar e uso de Liquens

Apesar da eficiência apresentada pelos métodos tradicionais de monitoramento da qualidade do ar, em alguns casos a aplicação destes pode ser insuficiente. Segundo Fuga (2006), as medições e os registros que são efetuados pelas redes de monitoramento convencionais permitem verificar se as normas e os limites estabelecidos ou recomendados estão sendo respeitados, porém, não permitem a obtenção de conclusões imediatas sobre as

consequências dos poluentes aos seres vivos, o que justifica o uso de métodos alternativos, como o biomonitoramento, como uma medida complementar na análise de contaminantes.

O biomonitoramento consiste numa alternativa cada vez mais utilizada para o acompanhamento da qualidade do ar atmosférico. Este pode ser descrito como sendo um método experimental indireto que permite a verificação da existência de poluentes em uma área determinada através do uso de organismos vivos que respondem ao estresse a que se encontram submetidos por modificações nos ciclos vitais ou pela acumulação de poluentes (Carneiro, 2004; Nogueira, 2006). Os biomonitores fornecem respostas qualitativas e/ou quantificáveis de elementos estranhos ao ambiente, através da mensuração desses contaminantes, ou alteração no teor e estrutura de produtos e/ou subprodutos do metabolismo, danos estruturais internos e externos, entre outros (Mota Filho et al., 2007). Esta técnica apresenta diversas vantagens quando comparada aos métodos tradicionais de verificação dos níveis de poluição, como o baixo custo de instalação e acompanhamento, a eficiência em monitorar amplas áreas geográficas e por períodos longos de tempo, e a possibilidade de avaliar poluentes químicos presentes em baixas concentrações no ambiente (Fuga, 2006).

A utilização de organismos cosmopolitas para a avaliação da poluição no meio ambiente vem sendo consideravelmente desenvolvida nas últimas décadas (Conti & Cecchetti, 2001). Esses organismos, que absorvem contaminantes ambientais, podem ser utilizados como indicadores da biodisponibilidade de certo contaminante durante um determinado período de tempo, permitindo, inclusive, a comparação entre níveis de contaminantes em áreas geograficamente diferentes (Fuga, 2006).

Dentre os biomonitores mais utilizados para o acompanhamento dos níveis de poluição atmosférica, podem ser citadas as plantas superiores como as espermatófitas, as briófitas e os líquens. 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. Chant et al. (1996) afirmam que

pesquisas realizadas mostram que os líquens apresentam uma capacidade de retenção de componentes poluentes até cinquenta vezes maior que outros bioindicadores. De acordo com Carneiro (2004), os líquens possuem características morfológicas e fisiológicas que permitem que estes organismos acumulem em suas estruturas interiores quantidades de elementos minerais superiores às suas necessidades vitais, além de tornarem certas espécies bastante tolerantes à poluição, características que os qualificam como bons bioindicadores da qualidade do ar.

Os líquens são utilizados desde o século XIX como biomarcadores, sendo artifício de vários trabalhos que estudam o controle das alterações atmosféricas em diferentes locais (Munzi et al., 2007). Sua utilização se baseia na alta afinidade que estes organismos possuem com o ambiente em que vivem, indicando desde a umidade do ar, acidez do substrato rochoso e pH, além da alta sensibilidade a diversos tipos de poluentes, principalmente à ação do SO_4^{2-} , fluoretos, ozônio, óxidos nitrogenados, nitrato de peroxiacetil (PAN) e elementos traço (Mota Filho et al., 2007).

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). Nessa relação simbiótica, o fungo absorve do meio ambiente água e minerais, tornando possível a realização da fotossíntese pela alga, a qual retribuirá fornecendo carboidratos ao fungo (Coccaro, 2001).

Honda & Vilegas (1998) apontam como resultados da liquenização a grande abrangência geográfica tomada por estes organismos, estando estes presentes em locais onde, na forma de organismos de vida livre, seriam raros ou talvez nem existissem. Os autores citam ainda que os líquens estendem-se

desde o nível do mar até altitudes próximas a 5.000 metros, sendo encontrados em locais com grande variabilidade de temperatura como os desertos, e em regiões polares onde as temperaturas são extremamente baixas. Isso tudo se deve ao fato de os líquens terem um limite de tolerância às variações climáticas superior ao de qualquer outro vegetal.

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

A análise por fluorescência de raio-X (RX) consiste num método quali-quantitativo que se baseia na medida das intensidades (número RX detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (Boumans & Klockenkämper, 1989; IAEA, 1970).

Segundo Cienfuegos & Vaitsman (2000), na técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) a espécie em análise é irradiada com fótons primários de RX de alta energia, o que resulta na ejeção de elétrons na forma de fotoelétrons, criando lacunas em um ou mais orbitais, transformando os átomos presentes na amostra em íons instáveis. Os autores ainda explicam que para restaurar a estabilidade, as lacunas dos orbitais internos são preenchidas com elétrons dos orbitais mais externos, de maior energia, e que essa transição resulta na emissão de radiação X característica a cada elemento, fenômeno este denominado fluorescência. Como a quantidade de energia liberada é singular para cada elemento químico, medindo as quantidades de energia dos RX liberados é possível conhecer a identidade do átomo em questão.

A EDXRF é uma técnica não destrutiva, que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, sem exigir preparações complexas (Schmidt et al., 2002). Embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados, por exemplos, pelas técnicas de espectrometria de absorção atômica, possui grandes vantagens, entre as quais pode-se citar o baixo custo de análise, o baixo consumo de reagentes e vidrarias, a geração de pouco ou nenhum resíduo, além dos fatores relacionados à simplicidade e segurança, sendo desta forma ideal para se trabalhar em análises de rotina (Pataca et al., 2005; Schmidt et al., 2002).

Em relação às outras técnicas espectroscópicas, um diferencial da EDXRF são as baixas interferências químicas, visto que envolve a participação de elétrons das camadas mais internas, não dependendo da forma química em que o elemento se encontra (Teixeira et al., 2012). Porém, esta técnica é susceptível à interferência física de matriz que é resultante de amostras pouco homogêneas, o que pode ser contornado pelo uso de padrões certificados de composição similar às amostras (Nagata et al., 2001).

A aplicação técnica de espectrometria de fluorescência de EDXRF para controle de poluição ambiental teve início em 1972, no Instituto de Física e Técnicas Nucleares na Cracóvia, Polônia (Moreira, 2010). Atualmente, é aplicada a inúmeros trabalhos que visam determinar teores de elementos químicos em diferentes tipos de amostras e para diferentes fins. Wastowski et al. (2010), em estudo sobre a caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, concluiu que os resultados obtidos pela EDXRF são válidos para avaliação das modificações existentes nos teores de elementos químicos presentes no solo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. Pataca et al. (2005), em estudo visando a determinação de arsênio em águas contaminadas, evidenciou as grandes vantagens do uso da EDXRF em análises de rotina, tendo a técnica proporcionado a determinação de arsênio em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ sem a necessidade de preparo laborioso das amostras e com rapidez e eficiência das análises. Santos (2012), através do biomonitoramento passivo de cascas de árvores, concluiu que através de análises em EDXRF é possível indicar que os elementos químicos encontrados podem estar relacionados com as emissões atmosféricas. Já Santos et al. (2012), em estudo de contaminantes inorgânicos também utilizando cascas de árvore como biomonitores, concluiu que a qualidade analítica dos dados gerados por EDXRF é adequada com a precisão analítica desejável para estudos das composições químicas elementares em estudos de poluição atmosférica.

Tendo como base o tema exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade do ar na área de maior concentração urbana e fluxo veicular no município de Frederico

Westphalen, RS, utilizando líquens do gênero *Parmotrema*.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização da Área em Estudo

O trabalho foi desenvolvido no perímetro de maior fluxo de veículos da cidade de Frederico Westphalen, localizada na 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, conforme observado na Figura 1.

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.

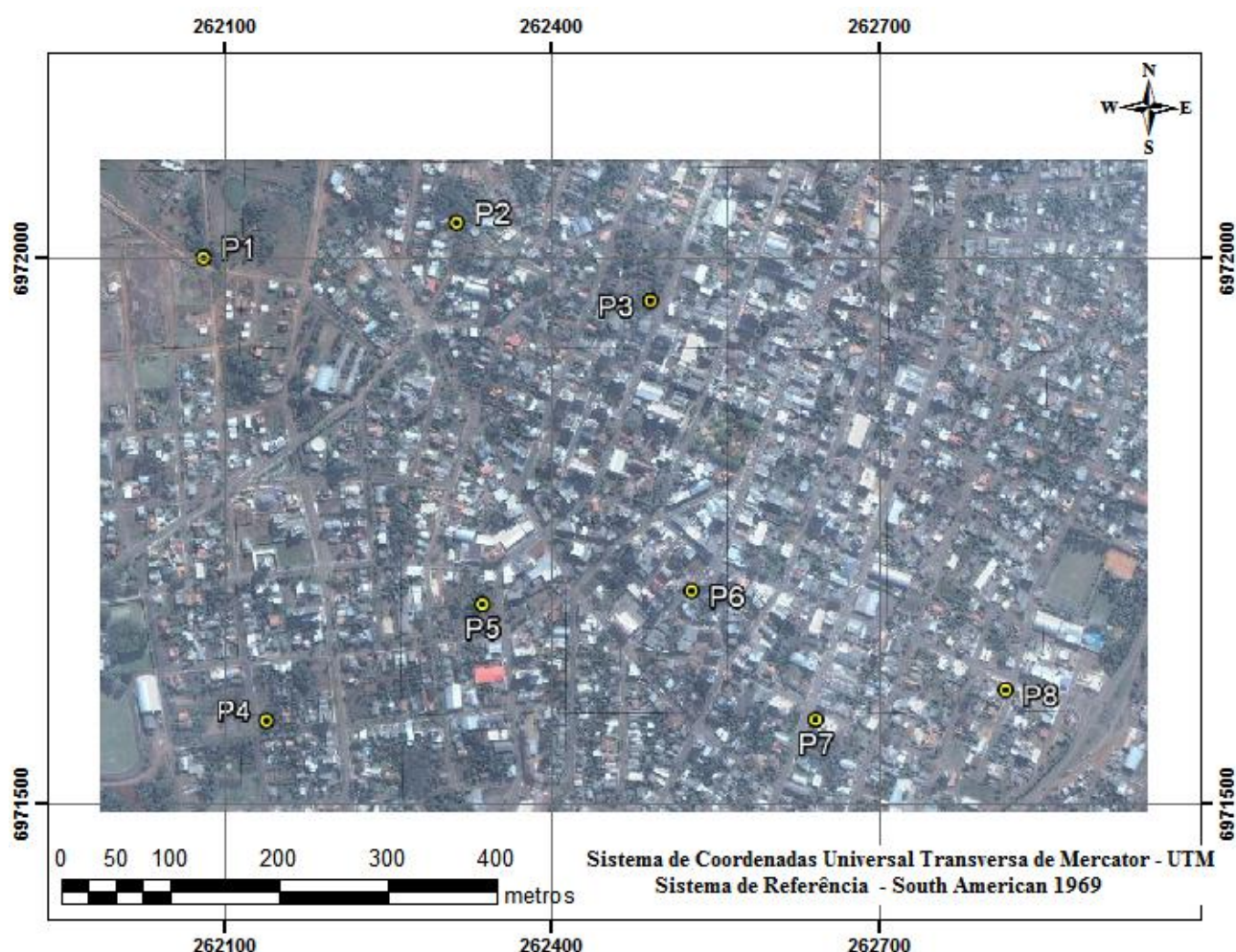


Figura 1. Imagem de satélite representativa da área de maior concentração urbana e fluxo veicular de Frederico Westphalen, onde os oito pontos de amostragem foram definidos.

Fonte: adaptado de Google Earth.

Bioindicadores Utilizados no Trabalho

Os bioindicadores utilizados foram os líquens do gênero *Parmotrema*, epifíticos do tipo folhoso, comuns na região de estudo e de fácil identificação (Figura 2). O gênero

Parmotrema é caracterizado por apresentar lobos relativamente largos (superiores a cinco milímetros) de ápice arredondado, não possuir pseudocifelas e frequentemente apresentar cílios marginais, talo amarelo esverdeado e

córtex com alta concentração de ácido úsnico (Vaz, 2012).



Figura 2. Líquens folhosos do gênero *Parmotrema*.
Fonte: Os autores.

Coleta e Preparo das Amostras

Foram coletadas três amostras de líquens do gênero *Parmotrema* de uma área natural preservada, localizada na zona rural do município de Frederico Westphalen, a qual apresenta baixo tráfego automotivo e uma distância relativamente grande de indústrias e agroindústrias. A coleta foi realizada com a utilização de luvas e material inerte para a raspagem dos bioindicadores, sendo coletados líquens do tronco de diferentes espécies arbóreas que se encontravam a uma altura média de dois metros do solo. Os líquens foram armazenados em envelopes de papel previamente às análises, sendo estas realizadas no Laboratório de Análises e Pesquisas Químicas (LAPAQ) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), *campus* Frederico Westphalen.

Posteriormente foram coletados líquens *Parmotrema* que naturalmente se desenvolveram no perímetro urbano de Frederico Westphalen, nos locais dos pontos de amostragem predefinidos. A coleta foi realizada seguindo a mesma metodologia utilizada para a coleta dos líquens de área preservada, sendo coletada uma amostra por quadrante de amostragem.

Antes de serem submetidas às determinações analíticas, 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.

Determinações Analíticas

As determinações de metais pesados foram realizadas por meio de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo Shimadzu EDX-720. Foi utilizado o padrão A-750 para a correção dos efeitos de absorção e calibragem das linhas espectrais dos elementos analisados, o qual consiste numa liga metálica composta por alumínio, estanho, magnésio, ferro e cobre e é fornecido juntamente com o equipamento, conforme descrito por Wastowski et al. (2010).

O acondicionamento das amostras foi feito sobre um 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 (Wastowski et al. 2010), sendo utilizadas aproximadamente 10 gramas de líquen (peso seco). Cada amostra foi submetida à triplicata de análises.

Variação Espacial das Concentrações de Silício e Enxofre

Para a confecção dos cartogramas foi utilizado o programa *Surfer 9.0* (Golden Software, 2004), e como método de interpolação matemática, foi utilizado *krigagem* (Landim & Sturaro, 2002). Inicialmente foram lançados os valores para cada ponto de amostragem (com o parâmetro a ser especializado) com as coordenadas UTM (Universal Transversa de Mercator) escolhendo-se a opção *Countor Map* e gerando-

se um cartograma de contorno da superfície da área estudada. Logo após foram espacializadas as informações de interesse com o uso da opção

Post Map, sendo este sobreposto no modelo numérico do terreno (Kemerich et al., 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 1 e 2 são mostrados os resultados obtidos com as determinações analíticas realizadas em amostras de líquens

Parmotrema retirados dos pontos de amostragem em agosto de 2010.

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, em agosto de 2010.

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

Fonte: Os autores.

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, em agosto de 2010.

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

Fonte: Os autores.

Foram encontradas as maiores concentrações de Si, Fe, Al, S, Ti e Ba nas amostras de líquens localizadas no ponto de amostragem 4, situado próximo a uma universidade. Já as maiores concentrações de Ca foram encontradas em líquens do ponto de amostragem 1, também próximo a universidade acima citada. Para o elemento K, as concentrações mais elevadas foram encontradas em amostras do ponto de amostragem 3, localizado próximo ao centro comercial do município. As três regiões destacadas, onde estão localizados os pontos de amostragem 1, 3 e 4, são caracterizadas por possuírem intenso tráfego veicular, principalmente de automóveis e ônibus nas

proximidades da universidade. A grande circulação de veículos e, conseqüente, a maior emissão de gases e material particulado, devem ter propiciado as elevadas concentrações de metais nas amostras obtidas de líquens retirados destes locais.

O material particulado, onde estão inclusos os metais pesados, é emitido por diversas fontes naturais e/ou antropogênicas, podendo ser classificado conforme o tamanho das partículas. Partículas grossas, de diâmetro superior a 2,5 µm, resultam da desintegração de grandes partículas e podem ser geradas pela ressuspensão do solo em áreas sem cobertura vegetal ou pelo cultivo da terra, sendo desta

forma sua composição similar à da crosta terrestre (Magalhães, 2005). A ressuspensão do solo é uma das possíveis fontes responsáveis pelas altas concentrações de Al, Fe, Ca, Si e Ti encontradas neste estudo.

Já as partículas finas, de diâmetro inferior a 2,5 μm , são formadas por meio de reações químicas ou por coagulação de espécies ainda menores, sendo exemplo a fuligem emitida pelos veículos automotivos (Magalhães, 2005). Atualmente, é sabido que os veículos não emitem apenas poluentes gasosos, mas também partículas metálicas provenientes das partes internas do motor e dos combustíveis, óleos lubrificantes e aditivos (Martins, 2009). Porém, até os dias atuais inexistem padrões para as concentrações de metais no ar e as informações sobre os teores de metais oriundos de emissões veiculares são bem limitadas.

Watson et al. (1998), descreve como algumas das principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos os veículos movidos a diesel (Ca e Fe), veículos movidos a gasolina com motor regulado (Fe, Si, S, Ca, Al e K) e veículos movidos a gasolina com motor

desregulado (S, Ca e Fe). Cabe salientar que a quantidade de emissão de poluentes por fonte veicular depende de vários fatores, como o tipo de motor, sua regulagem, manutenção e o modo de dirigir.

Martins (2009), em estudo sobre a utilização de cascas de árvore como biomonitoradores da poluição atmosférica de origem veicular em parques urbanos na cidade de São Paulo, encontrou concentrações similares às deste estudo para os elementos Ba ($1.059,4 \pm 454,7 \text{ mg kg}^{-1}$ a $148,7 \pm 108,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e S ($7.100,00 \pm \text{ND} \text{ mg kg}^{-1}$ a $3.000,0 \pm 500,00 \text{ mg kg}^{-1}$) e concentrações superiores para o elemento Ca ($60.700,0 \pm 13.000,0 \text{ mg kg}^{-1}$ a $1.800,0 \pm 1.200,0 \text{ mg kg}^{-1}$), concluindo que as medidas de acumulo dos elementos estudados em cascas de árvore podem auxiliar na determinação das zonas de maior influência da poluição veicular.

A Figura 3 ilustra a especialização de silício na área urbana de Frederico Westphalen. Os maiores valores encontrados situam-se no ponto de amostragem 4.

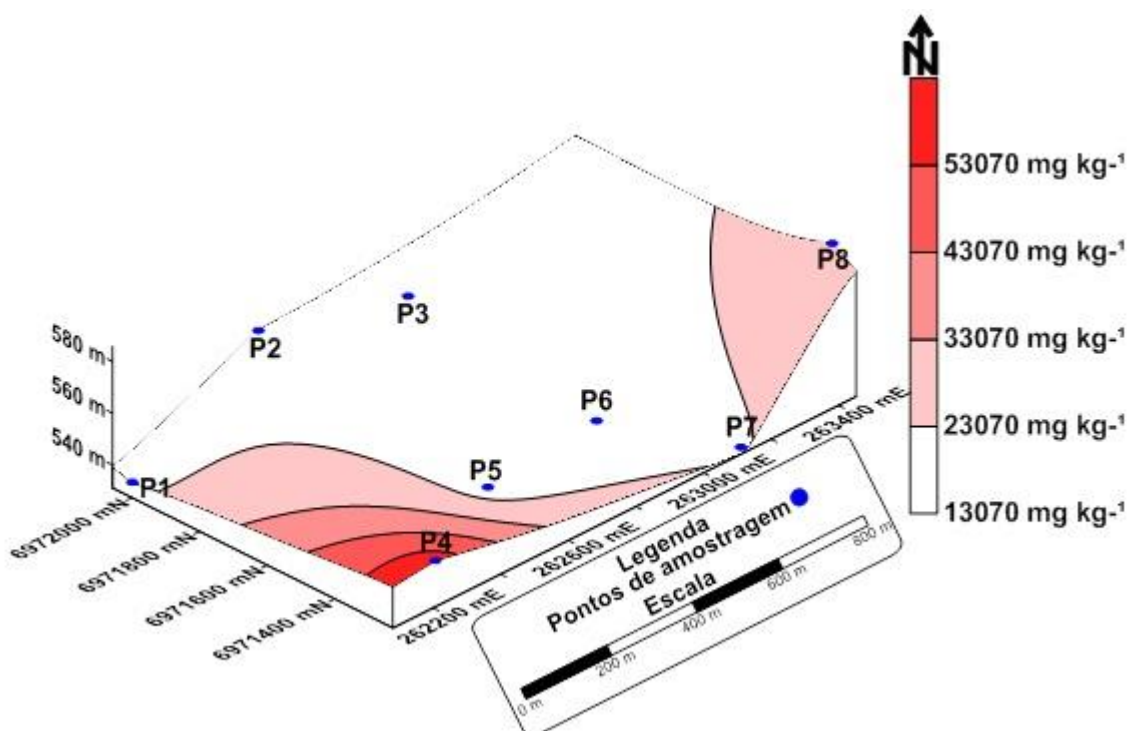


Figura 3. Espacialização da concentração de silício na área urbana de Frederico Westphalen.

Fonte: Os autores.

De modo geral, o silício foi o elemento que apresentou as maiores concentrações nas determinações realizadas com líquens retirados

dos pontos de amostragem, variando de 58.684 mg kg^{-1} no ponto de amostragem 4 à 13.074 mg kg^{-1} no ponto de amostragem 3. Segundo

Raposo Jr. et al. (2007), espécies como Si, Al, Ca, Fe, Ti e Mn presentes em líquens podem ser originadas da ressuspensão do solo.

A Figura 4 mostra a espacialização de enxofre na área em estudo. As maiores

concentrações encontradas estão situadas no ponto de amostragem 4, igualmente às concentrações de silício.

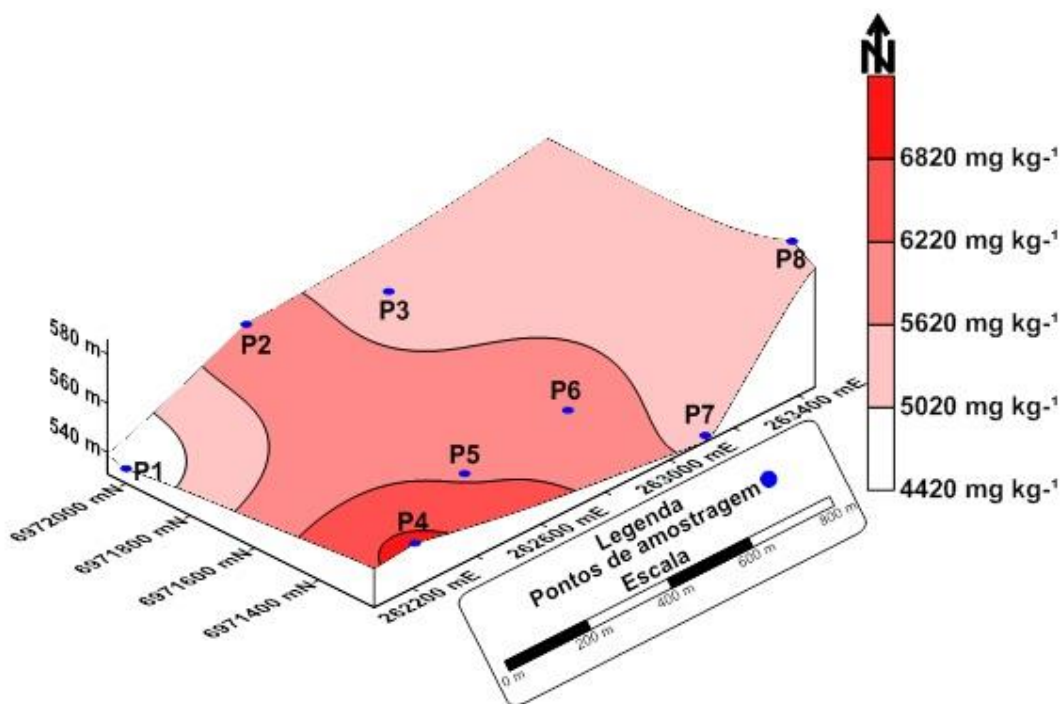


Figura 4. Espacialização da concentração de enxofre na área urbana de Frederico Westphalen.

Fonte: Os autores.

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 enxofre 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.

Além dos fatores ligados ao alto tráfego automotivo, as altas concentrações dos elementos analisados na região do ponto de amostragem 4 também podem ser justificadas

pelos efeitos aerodinâmicos da topografia, uma vez que esta área possui altitudes inferiores às áreas ao seu entorno. Tal fato propicia um maior acúmulo de poluentes atmosféricos sobre esta região, pois, de acordo com Lisboa (2007), a direção e velocidade do vento, fatores estes que contribuem para a dispersão dos poluentes, são totalmente controladas pelas características topográficas e regionais em torno das fontes de emissão dos poluentes.

A Figura 5 demonstra as principais diferenças de concentração de alguns elementos analisados ao se comparar os líquens provenientes dos pontos de amostragem, suscetíveis a presença de contaminantes atmosféricos, com os líquens retirados de área preservada.

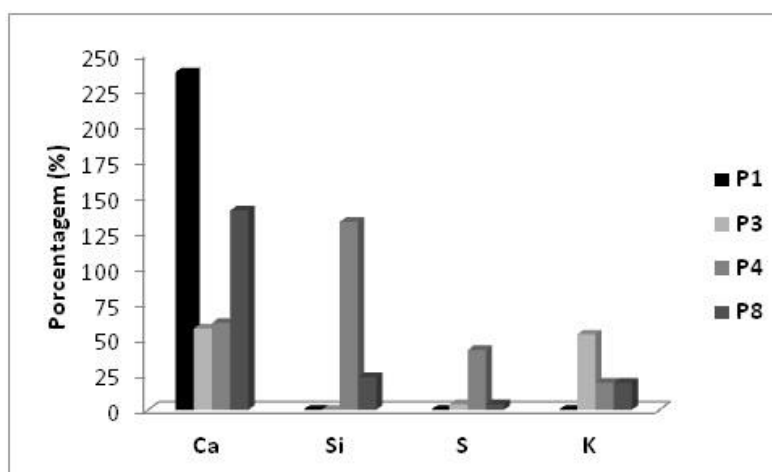


Figura 5. Porcentagem de aumento de acumulação de alguns elementos em líquens dos pontos de amostragem 1, 3, 4 e 8 quando comparados às amostras retiradas de área preservada.

Fonte: Os autores.

Foi observado um grande aumento da concentração dos elementos Ca, Si, S e K nas amostras de líquens *Parmotrema* retiradas dos pontos de amostragem 1, 3, 4 e 8 quando comparados aos líquens oriundos de área preservada, chegando a 237% de superioridade de acumulação de Ca em líquens do ponto de amostragem 1, 57% e 42% de superioridade de acumulação de Si e S, respectivamente, em líquens do ponto de amostragem 4 e 53% de superioridade de acumulação de K em líquens do ponto de amostragem 3. Conforme já mencionado, as áreas dos pontos de amostragem 1, 3 e 4 apresentam intenso tráfego veicular por estarem localizadas próximas a uma universidade e no entorno do centro de Frederico Westphalen. Já o ponto de amostragem 8 encontra-se às margens da BR 386, próximo ao trevo de acesso principal ao município, local este igualmente caracterizado pelo intenso tráfego de veículos.

Coccaro (2001) descreve espécies do gênero *Parmotrema* como sendo características de

áreas não muito poluídas, geralmente medianamente urbanizadas, uma vez que estes organismos costumam apresentar sensibilidade a altos índices de poluição.

A Tabela 3 ilustra a matriz de correlação entre os elementos analisados. Estão destacados, na cor vermelha, os valores que apresentaram correlação, ou seja, os casos onde as duas variáveis envolvidas variaram conjuntamente.

Apresentaram correlação os elementos Ti e Ba (0,98), S e Ti (0,70) e K e S (0,86). Além destes, o elemento Al apresentou correlação com os elementos Ba (0,98) e Ti (0,98) e o elemento Fe apresentou correlação com Ba (0,98), Ti (0,99) e Al (0,99).

Também foi observada correlação da Altitude com os elementos S (0,92), K (0,91) e Ca (0,73), indicando a predominância das concentrações mais elevadas nas maiores cotas da região estudada.

Tabela 3. Matriz de correlação dos elementos químicos estudados e altitude do local de estudo.

	Altitude	Ba	Ti	S	K	Al	Fe	Si	Ca
Altitude	1								
Ba	0,41	1							
Ti	0,55	0,98*	1						
S	0,92*	0,56	0,70*	1					
K	0,91*	0,25	0,39	0,86*	1				
Al	0,49	0,98*	0,98*	0,62	0,33	1			
Fe	0,56	0,98*	0,99*	0,66	0,37	0,99*	1		
Si	0,54	0,96*	0,97*	0,68*	0,41	0,98*	0,98*	1	
Ca	0,73*	0,33	0,38	0,51	0,43	0,35	0,45	0,33	1

*Destacadas as correlações significativas para $p < ,05000$

Fonte: Os autores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As maiores concentrações dos elementos determinados foram encontradas nas amostragens realizadas nos pontos de amostragem 1 e 4, localizados próximo as dependências de uma universidade, no ponto de amostragem 3, no entorno do centro de Frederico Westphalen, e no ponto de amostragem 8, situado próximo ao trevo principal de acesso ao município às margens da BR 386. Estes quatro locais são caracterizados por intenso tráfego veicular e, com exceção do ponto de amostragem 8, apresentam altitudes inferiores às áreas ao seu redor, o que as torna mais susceptíveis à acumulação de poluentes atmosféricos.

O gênero *Parmotrema* mostrou-se um bom bioindicador de metais pesados e enxofre presentes no ar atmosférico, permitindo o estudo de oito diferentes elementos químicos na área em estudo através das diferenças de concentração entre os pontos de amostragem e em comparação aos níveis de acumulação destes em líquens de área preservada. Pode-se concluir também que, de uma forma geral, o ar atmosférico da área urbana de Frederico Westphalen não apresenta elevados níveis de contaminação, uma vez que o gênero de líquens em estudo não se desenvolve em ambientes contaminados e foi encontrado de forma abundante em todos os pontos de coletas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOUMANS, P.; KLOCKENKÄMPER, R. **Total reflection X-ray fluorescence spectrometry**. Proc. of the Second Workshop on TXRF, Dortmund, 26-27 May, 1988. Spectrochim. Acta, 44B: 433, 1989.
2. BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; BARROS, M.T.L. DE; VERAS JUNIOR, M.S. O meio atmosférico. In: Introdução a Engenharia Ambiental. São Paulo: Editora Printice Hall, Cap. 10. p. 169-214, 2002.
3. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução n.º 3 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre os padrões da qualidade do ar. Diário Oficial da União, 22 ago. 1990.
4. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução n.º 382 de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Diário Oficial de União, 2 jan. 2007.
5. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução n.º 436, de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. Diário Oficial da União, 26 dez. 2011.
6. BRASIL. Presidência da República. Lei n.º 8.723 de 28 de outubro de 1993. Dispõe sobre a redução de poluentes por veículos automotores. Brasília, 28 out. 1993.
7. CARNEIRO, R.M.A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade**. Ribeirão Preto, 2004. 144 p. Dissertação (Mestrado em Enfermagem) – EERP, Universidade de São Paulo.
8. CIENFUEGOS, Freddy & VAITSMAN, Delmo. Análise Instrumental. Rio de Janeiro: RJ, Ed. Interciência, p. 459-522, 2000.
9. CHANT, L.A.; ANDREWS, H.R.; CORNETT, R.J.; KOSLOWSKY, V.; MILTON, J.C.D.; VANDENBERG, G.J.; VERBURG, T.G.; WOLTERBEEK, H.T. I^{129} and Cl^{36} Concentrations in lichen collected in 1990 from three regions around Chernobyl. **Appl. Radiat. Isto.**, v. 47, p. 933-937, 1996.
10. COCCARO, D.M.B. **Estudo da determinação de elementos-traço em líquens para monitoração ambiental**. São Paulo, 2001. 112 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – IPEN, Universidade de São Paulo.
11. CONTI, M.E. & CECCHETTI, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. **Environmental Pollution**, 114, p. 471-492, 2001.
12. FUGA, A. **Uso de líquens epifíticos no biomonitoramento da poluição atmosférica da Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 2006. 125 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – IPEN, Universidade de São Paulo.
13. HONDA, N.K. & VILEGAS, W.A química dos líquens. **Química Nova**, v. 6, n. 21, p. 110-125, 1998.
14. IAEA - Radioisotope X-ray fluorescence Spectro-metry. Viena, Internacional Atomic Energy Agency, Technical Reports series n. 115, 102 p., 1970.
15. 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.
16. KEMERICH, P.D. DA 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, p. 201-220, 2011.
17. KEMERICH, P.D. DA C.; BORBA, W.F. DE; SILVA, R.F. DA; BARROS, G.; GERHARDT, A.E.; FLORES, C.E.D. Valores anômalos de metais pesados em solo de cemitério. **Ambiente & Água**, v. 7. n. 1, p. 140-156, 2012.
18. LANDIM, P.M.B.; STURARO, J.R. **Krigagem indicativa aplicada à elaboração de mapas probabilísticos de riscos**. Rio Claro: DGA, IGA, UNESP: 2002. 253 p.
19. LEONARDO, L. **Utilização de líquens como bioindicadores de contaminação atmosférica por radionuclídeos naturais e metais em região impactada por Tenorm**. São Paulo, 2010. 136 p. Tese (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – IPEN, Universidade de São Paulo.
20. LISBOA, H. DE M. Controle da Poluição Atmosférica. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. Disponível em: <<http://www.lcqr.ufsc.br/adm/aula/Cap%208%20Dispersao%20atmosferica.pdf>> Acesso em: 24 ago. 2012.
21. MAGALHÃES, L.C. **Partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG**. Ouro Preto, 2005, 60 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto.

22. 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.
23. 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.
24. MOTA FILHO, F.O.; PEREIRA, E.C.; LIMA, E.S. DE; SILVA, N.H. DA; FIGUEIREDO, R.C.B. Influência de poluentes atmosféricos em Belo Jardim (PE) utilizando *Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor. **Química Nova**, v. 30, n. 5, Sept. Oct. 2007.
25. MUNZI S.; RAVERA S.; CANEVA G. Epiphytic lichens as indicators of environmental quality in Rome. **Environmental Pollution**, n. 146, p. 350-258, 2007.
26. NAGATA, N.; BUENO, M.I.M.S.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.
27. NOGUEIRA, C.A. **Avaliação da poluição atmosférica por metais na Região Metropolitana de São Paulo utilizando a bromélia *Tillandsia usneoides L.* como biomonitor**. São Paulo, 2006. 110 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – IPEN, Universidade de São Paulo.
28. PATACA, L.C.M.; BORTOLETO, G.G.; BUENO, M.I.M.S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.
29. RAPOSO Jr., J.L.; RÉ-POPPI, N.; HONDA, N.K. Avaliação da concentração de alguns íons metálicos em diferentes espécies de líquens do Cerrado Sul-Mato-Grossense. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 528-587, 2007.
30. SANTOS, C.M. dos. **Biomonitoramento passivo utilizando casca de Aroeira Vermelha (*Myracrodun urundeuva*): estudo de caso da Região da Fercal – DF**. Brasília, 2012. 92 p. Dissertação (Mestrado em Geociências Aplicadas) – Universidade de Brasília.
31. SANTOS, J.O. dos; BARGANHA, A.F.; BISPO, M.R.A.; SANTOS, M.A.D.; SANTOS, A.S. dos; ALVES, J. do P.H. Estudo do Controle analítico em avaliação de contaminantes inorgânicos em biomonitoramento por meio da utilização de EDXRF para análise de cascas de árvores. In: **Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação (CONNEPI)**. Palmas, Tocantins, 2012.
32. SCHIMIDT, F.; BUENO, M.I.M.S.; POPPI, R.J. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. **Química Nova**, v. 25, n. 6, nov./dec., 2002.
33. SILVA, R.A. ***Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor padrão da qualidade do ar no distrito de Jaboatão –PE**. Recife, 2002. 146 p. Dissertação (Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais) – Universidade Federal de Pernambuco.
34. TEIXEIRA, A.P.; QUINTELLA, C.M.; KORN, M. das G.A.; FERNANDES, A.P.; CASTRO, M.T.P.O. Determinação de Mn e Zn em arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios x de energia dispersiva. **Química Nova**, v. 35, n. 6, 2012.
35. VAZ, R.P. **Levantamento preliminar de líquens epifíticos comumente utilizados como bioindicadores da qualidade do ar na estação ecológica da UFMG, Brasil: gêneros *Parmotrema* e *Canoparmelia***. Belo Horizonte, 2012. 60 p. Monografia (Especialização em Microbiologia) – ICB, Universidade Federal de Minas Gerais.
36. WASTOWSKI, A.D.; ROSA, G.M. DA; CHERUBIN, M.R.; RIGON, J.P.G. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetidos a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. **Química Nova**, v. 33, n. 7, 2010.
37. WATSON, J.G.; FUJITA, E.M.; CHOW, J.C.; ZIELINSKA, B.Z.; RICHARDS, L.W.; NEFF, W.; DIETRICH, D. Northern Front Range Air Quality Study Final Report. **Desert Research Institute**, Reno, NV, Prepared for Colorado State University, Fort Collins, CO, 1998.

Manuscrito recebido em: 19 de dezembro de 2012
Revisado e Aceito em: 11 de dezembro de 2013