

# Utilização de espécies florestais como bioindicadoras da poluição ambiental

## Autores

---

Ana Elisa Sirito de Vives  
Sandra Maria Boscolo Brienza  
Jean Gabriel s Medeiros  
Mario Tomazello Filho

## Apoio Financeiro

---

Fap

## 1. Introdução

---

Os efeitos da contaminação ambiental por metais pesados, principalmente a poluição do ar, solo e da água, estão sendo amplamente discutidos em todo o mundo. A partir da década de 70 vários pesquisadores têm realizado estudos utilizando a análise dos teores de metais em anéis de crescimento anuais das árvores de diversas espécies em locais com comprovada contaminação ambiental (SHEPPARD; FUNK, 1975; HAGEMEYER, 1993; FUKUOKA; KISHI, 1995).

Nas árvores, a contaminação ambiental pode resultar em diferenças nas taxas anuais de crescimento em altura e em diâmetro do tronco e no teor de elementos traço nos anéis de crescimento anuais. Desta forma, as árvores registram e incorporam em seu lenho, ano após ano, as impressões do meio abiótico, tornando possível o estudo das diferentes alterações ambientais, como a poluição, ocorridas ao longo da sua vida (TOMAZELLO FILHO, BOTOSSO e LISI, 2001).

Os estudos relacionados à alteração na concentração de íons nos anéis de crescimento das árvores em função das fontes de poluição são escassos. Alguns autores confirmaram a relação entre a composição química da atmosfera e a dos anéis de crescimento de árvores de uma plantação de *Acer pseudoplatanus*, em Liverpool, Inglaterra, distante de 0,5 km de uma refinaria de Cu e Cd, submetida ao monitoramento ambiental e coleta de dados de deposição seca e úmida desde 1975 (WATMOUGH; HUTCHINSON, 1996).

Uma estreita relação do teor de Cd e Pb nos anéis de crescimento de árvores de *Quercus robur*, Suíça, em relação à (i) distância de uma indústria de baterias e (ii) a quantidade de Cd e Pb emitida no ar/ano foi verificada (SCHWEINGRUBER, 1996).

As técnicas de (i) espectrometria de absorção atômica, (ii) ativação de neutrônica instrumental (INAA), (iii) emissão de raios X induzida por partículas (PIXE), (iv) a emissão de raios gama induzida por partículas (PIGE), (v) espectrometria de plasma (ICP) e (vi) a fluorescência de raios X (XRF) destacam-se na análise de elementos químicos em anéis de crescimento de espécies arbóreas (SCHWEINGRUBER, 1989).

Foi aplicada a técnica de microfluorescência de raios X ( $\mu$ -XRF) na análise do teor de íons nos anéis de crescimento do lenho das árvores de *Pinus resinosa* em regiões afetadas por chuva ácida e por poluição arbóreas (MARTIN et al., 2001).

Recentemente no Brasil foi aplicada a técnica de microfluorescência de raios X com radiação síncrotron ( $\mu$ -XRF) para avaliação da acumulação de elementos utilizados como preservativos em *Pinus* sp. E *Eucalyptus* sp. (VIVES et al., 2005).

No Brasil, desde a década de 70, detectaram-se regiões com comprovada degradação da qualidade do ar e da água nos centros industriais. Não se conhece totalmente o efeito dos inúmeros poluentes, como os metais, solventes etc., no crescimento e desenvolvimento das árvores, sendo importante à aplicação de métodos que possibilitem o monitoramento ambiental contínuo. No entanto, os relatórios de impacto ambiental, políticas públicas de instalação de indústrias geradoras de poluentes e de remediação ambiental ficam restritos aos resultados das análises pontuais realizadas apenas na época de coleta das amostras. Com a avaliação dos anéis de crescimento das árvores, torna-se possível recuperar informações de períodos passados, ao longo das suas fases de crescimento (CETESB, 2003).

No sentido de contribuir nessa importante área, a aplicação dos anéis de crescimento de árvores de espécies florestais como indicadores no biomonitoramento da qualidade ambiental em áreas urbanas e em florestas, constitui importante ferramenta, para inserir técnicas especializadas e modernas de detecção de emissão de metais na atmosfera.

## **2. Objetivos**

---

O presente trabalho tem como objetivos (i) empregar a técnica analítica denominada Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) para análise do teor de metais em anéis de crescimento anuais previamente datados e (ii) verificar o potencial da aplicação dos anéis de crescimento anuais como indicadores ambientais.

## **3. Desenvolvimento**

---

### **3.1. Instrumentação**

As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas (SP). Para a excitação foi empregado em feixe policromático com energia entre 4-22 keV e fluxo de  $4 \times 10^9$  fótons,  $s^{-1}$  para a energia de 8 keV, com 2 mm de largura e 1 mm de altura, sob condições de reflexão total. Para a detecção dos raios X característicos utilizou-se um detector de Si(Li).

### **3.2. Amostras**

Amostras de *Caesalpinia peltophoroides* (Sibipiruna) foram coletadas na cidade de Piracicaba, estado de São Paulo. As amostras foram removidas de espécies com 34 anos de idade, localizadas em uma avenida com intenso tráfego de veículos, sendo obtidas através do método classificado como não-destrutivo, que consiste na retirada de cilindros de madeira pela introdução de uma sonda no tronco das árvores (FERGUSON, 1970).

### **3.3. Preparo das amostras e soluções padrão**

Após polimento dos cilindros, os anéis de crescimento foram identificados, e três anéis consecutivos, correspondendo a um período de três anos foram selecionados, totalizando um período de amostragem

desde 1971 a 2003. As amostras foram moídas e 100 mg do material foi submetido procedimento de digestão (ácido nítrico/peróxido de hidrogênio). O volume final foi completado a 25 mL com água não-ionizada e não-mineralizada. Os digeridos foram preparados para análise por TXRF, adicionando-se à 1 mL do extrato 100 µL de Gálio (102,5 mg mL<sup>-1</sup>) utilizado como padrão interno. Posteriormente 5 µL desta solução foram pipetados em suporte de lucite e secos com lâmpada infra-vermelha. Foram preparadas triplicatas e também brancos analíticos.

Para a calibração do sistema, foram preparadas soluções padrão para a série K contendo os elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga, Se, Sr e Mo e para a série L, os elementos Mo, Cd, Ba, Sb, Pt, Tl and Pb. O mesmo procedimento adotado para as amostras foi seguido (SIMABUCO; MATSUMOTO, 2000).

### 3.4. Calibração do Sistema e Análise Quantitativa por SR-TXRF

A calibração do sistema e a análise quantitativa dependem da determinação da sensibilidade do sistema para o elemento de interesse. Para a TXRF não é necessário corrigir o efeito matriz, e a intensidade fluorescente do elemento é diretamente proporcional à sua concentração.

O padrão interno visa eliminar o efeito de geometria, pois o filme fino formado sobre o substrato não possui geometria regular. Considerando que a intensidade fluorescente obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta for colocada no suporte, com a adição do padrão interno, a medida será relativa, não importando a posição da amostra (SIMABUCO; MATSUMOTO, 2000).

Com base nas intensidades dos raios X característicos e na concentração dos elementos contidos nas soluções padrão, a sensibilidade do sistema ( $S_i$ ) pode ser calculada, conforme mostra a equação 1.

A mesma equação pode ser empregada para calcular a razão entre a intensidade dos raios X característicos do elemento de interesse e a intensidade dos raios X emitidos pelo padrão interno ( $G_a$ ), da qual resulta uma equação para o cálculo da sensibilidade do sistema e para a análise quantitativa de amostras de composição desconhecida (equação 6).

$$I_i = s_i C_i \quad \dots (1)$$

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} = \frac{s_i}{s_{Ga}} \frac{C_i}{C_{Ga}} \quad \dots (2)$$

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} = \frac{s_i}{s_{Ga}} C_i \quad \dots(3)$$

$$R_i = \frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} \quad \dots(4)$$

$$S_i = \frac{s_i}{s_{Ga}} \quad \dots(5)$$

$$R_i = S_i C_i \quad \dots(6)$$

onde:  $I_i$  = intensidade do elemento  $i$  na amostra (cps);  $C_i$  = concentração do elemento  $i$  na amostra (m g/mL);  $I_{Ga}$  = intensidade do padrão interno na amostra (cps);  $C_{Ga}$  = concentração do padrão interno na amostra (mg/mL);  $s_i$  = sensibilidade do elemento  $i$  (cps mL/(m g));  $s_{Ga}$  = sensibilidade do padrão interno (cps mL/(m g));  $S_i$  = sensibilidade relativa para o elemento  $i$  (adimensional) e  $R_i$  = contagem relativa (m g/mL).

Para elementos contidos nas soluções padrão é possível obter uma curva de calibração,  $S_i = f(Z_i)$  para as séries K e L e desta forma determinar a sensibilidade relativa para elementos de interesse presentes nas amostras a serem analisadas.

### 3.5. Limites de Detecção

Os limites de detecção (LD) para as séries K e L foram calculados utilizando a equação (7). Os Limites de detecção foram obtidos com base na intensidade do "background" de cada elemento contido no espectro de raios X característicos.

$$LD = 3 \cdot \sqrt{\frac{R_{bi}}{T}} \cdot \frac{C_{Ga}}{R_{Ga} \cdot S_i} \quad \dots (7)$$

onde:  $R_{bi}$  e  $T$  são a intensidade do "background" e o tempo de detecção, respectivamente.

## 4. Resultados

### 4.1. Calibração do Sistema

Os padrões e amostras foram submetidos à radiação síncrotron para excitação por 100 s. As áreas líquidas dos picos de raios X foram obtidas através do programa Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS). Com base na equação 6 foram obtidas as curvas de calibração para as séries K e L (equações 8 e 9) e a concentração dos elementos foram determinadas (Tabela 1).

#### Serie K (13 $Z_i$ 42):

$$S_i = \exp(-15,31385552 + 0,78615222 Z - 0,003179 Z^2 - 2,05854226 \cdot 10^{-4} Z^3) \quad (R^2 = 0,998) \quad (8)$$

#### Serie L (42 $Z_i$ 82):

$$S_i = \exp(16,73302 - 1,3384 Z + 0,02667 Z^2 - 1,59227 \cdot 10^{-4} Z^3) \quad (R^2 = 0,988) \quad (9)$$

Os principais elementos minerais são fósforo, potássio e cálcio. Variações sazonais para estes elementos são sempre reportadas (IAEA-TECDOC, 2004). O modelo de distribuição mostrou um decréscimo em função dos anos de amostragem (Figure 1). Os metais Ti, Fe e Ba não foram determinados em todos os anos amostrados. Os resultados não mostraram uma tendência regular de distribuição. Para Ti e Ba os maiores valores foram registrados entre 1989 e 1991 e para o Fe, entre 1974 e 1976.

A poluição por Pb é causada por emissões industriais, e em grande escala por emissões de motores de veículos que, até a década de 90 utilizavam gasolina aditivada com Pb. A concentração de chumbo variou entre 12 e 46 m g/g. Em plantas são, em geral, inferiores a 10 m g/g. O nível tóxico deste elemento é considerado 30 m g/g. A concentração de 43 m g/g é considerada limiar, indicando morte das árvores (HARJU et al., 1996). Para os períodos analisados a concentração de Pb foi superior a 10 m g/g. A

concentração limiar foi registrada entre 1971 e 1973. Níveis tóxicos foram registrados entre 1974 e 1979. O modelo de distribuição mostrou um decréscimo em função dos anos de amostragem (Figure 2).

#### 4.2. Validação do Método (SR-TXRF)

Visando avaliar a precisão da metodologia utilizada para análise quantitativa, dois padrões foram analisados e os valores calculados comparados aos valores certificados [4]. Foram analisados um padrão para ICP/AAS denominado Contract Required Detection Limits Standard (Sigma 41,401-8), e outro denominado Drinking Water Pollutants (Aldrich). O desvio padrão relativo entre os valores medidos e os valores certificados para os elementos Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ba, e Pb foram inferiores a 10%.

**Tabela 1: Concentração média. Valores em mg.g<sup>-1</sup>.**

**Figura 1 – Distribuição de fósforo, potássio e cálcio em função dos anos de amostragem.**

**Figura 2 – Distribuição de chumbo em função dos anos de amostragem.**

#### 5. Considerações Finais

---

Os resultados indicaram que a espécie *Caesalpinia peltophoroides* (Sibipiruna) pode ser empregada como bioindicadora da poluição ambiental. Para o chumbo foi observado um decréscimo na concentração, em função dos anos de amostragem, indicando redução da poluição do ar nos últimos anos, principalmente depois de 1990 quando seu uso como aditivo da gasolina foi proibido.

#### Referências Bibliográficas

---

CETESB. **Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. São Paulo: [s.n.], 2003a.364 p.

FERGUSON, C, W, *Methods in Medieval Archaeology*, University of California Press, Berkeley, 1970, 320 pp.

FUKUOKA, Y.; KISHI, Y. Influences of air quality on tree ring widths. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON ASIAN AND PACIFIC DENDROCHRONOLOGY, 1995, Tsukuba. **Proceedings...** Tsukuba: FFPRI, 1995. p. 120-127.

HAGEMEYER, J. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. In: MARKERT, B. **Plants as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment**. New York: VCH Weinheim, 1993. p. 541-563.

HARJU, L; LILL, J. O.; SAARELA, K. E.; HESELIUS, S. J.; HERNBERG, F. J.; LINDROSS, A., Study of Seasonal Variations of Trace-Element Concentrations within Tree Rings by Thick-Target PIXE Analyses, *Nucl, Instr, and Meth, Phys, Res, B*,, 109-110 (1996) 536–541,

IAEA-TECDOC 1401, *Quantifying Uncertainty in Nuclear Analytical Measurements*, IAEA, Vienna , 2004, 45 pp.

MARTIN, R.R., NAAFTTEL, S.J., MacFIE, S.M., JONES, K.W., FENG, H., TREMBLEY, C. Synchrotron X-ray fluorescence and secondary ion mass spectrometry in tree rings microanalysis: applications to dendroanalysis. **X-Ray Spectrometry**, Nova York, v.30, p. 338-341, 2001.

SCHWEINGRUBER, F.H. **Tree rings and environment**: Dendroecology. Berna: Paul Haupt Publishers, 1996, 609 p.

SCHWEINGRUBER, F.H. Radiodensitometry. In: COOK, E.; KAIRIUKSTIS, L. **Methods of Dendrochronology**: applications in the environmental sciences. Dordrecht: Kluwer Academic, 1989, p 55–63.

SHEPPARD, J.C.; FUNK, W.H. Trees as environmental sensors monitoring long-term heavy metal contaminations of Spokane River, Idaho. **Environmental Science and Technology**, Amsterdam, v. 9, n. 7, p. 638–642, 1975.

SIMABUCO, S. M., MATSUMOTO, E. Total reflection with synchrotron radiation (SR-XRF) for rainwater analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 1173 - 1179, 2000.

TOMAZELLO FILHO, M.; BOTOSSO, P.C.; LISI, C.S. Análise e aplicação dos anéis de crescimento das árvores como indicadores ambientais: dendrocronologia e dendroclimatologia. In: MAIA, N.B.; MARTOS,

H.L.; BARRELLA, W. **Indicadores ambientais**: conceitos e aplicações. São Paulo: EDUC, COMPED, INEP, 2001. p. 117-143.

VIVES, A. E. S.; SILVA, R. M. C.; MEDEIROS, J. G. da S.; TOMAZELLO F<sup>o</sup>, M.; BARROSO, R.C.; ZUCCHI, O. L. A. D; and MOREIRA, S. Accumulation of elements in annual tree rings measured by Synchrotron x-ray fluorescence analysis. **X-Ray Spectrometry**, Nova York, v. 34, p. 411-416, 2005.

WATMOUGH, S.A.; HUTCHINSON, T.C. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. **Environmental Pollution**, Amherst, v. 93, n. 1, p. 93–102, 1996.

## Anexos

---

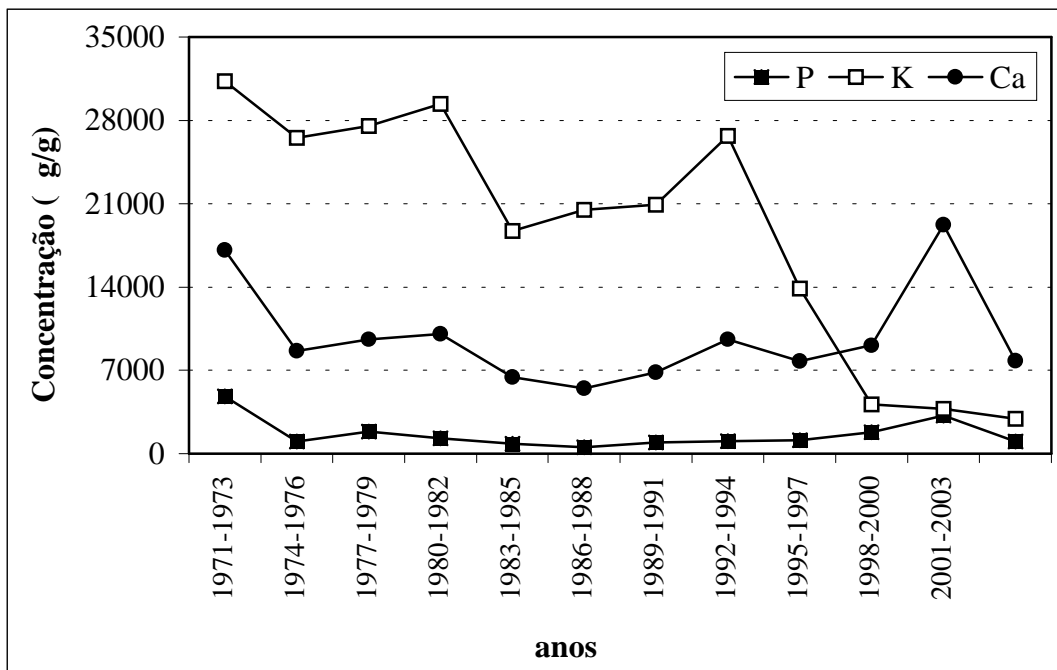


Figura 1 – Distribuição de fósforo, potássio e cálcio em função dos anos de amostragem.

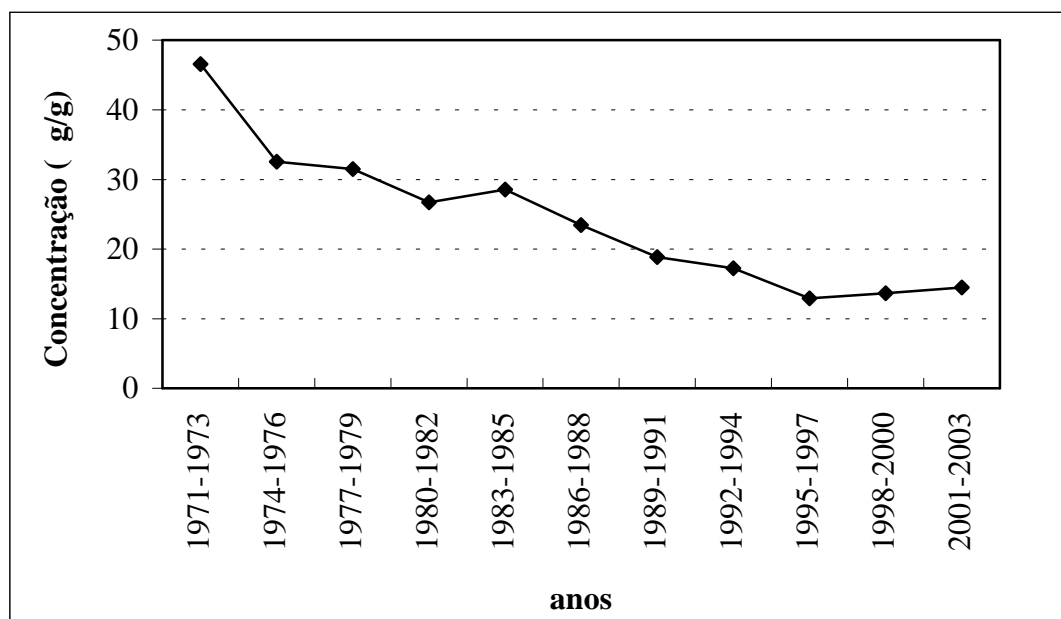


Figura 2 – Distribuição de chumbo em função dos anos de amostragem.

Tabela 1: Concentração média. Valores em  $\mu\text{g},\text{g}^{-1}$ .

<b>Período</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Ba</b>	<b>Pb</b>
1971-1973	1030,82	26545,48	8619,67	4,35	0,00	9,29	46,54
1974-1976	1848,69	27542,74	9629,53	9,03	69,47	18,82	32,53
1977-1979	1294,45	29377,83	10073,98	5,66	0,00	12,44	31,50
1980-1982	823,03	18731,04	6413,91	5,46	40,91	17,44	26,73
1983-1985	545,22	20494,80	5483,16	3,58	10,09	5,97	28,58
1986-1988	934,23	20913,65	6823,06	0,00	0,00	0,00	23,45
1989-1991	1058,02	26689,85	9607,33	12,55	0,00	136,82	18,87
1992-1994	1137,29	13889,00	7767,76	0,00	0,00	3,44	17,28
1995-1997	1807,79	4133,78	9097,73	0,00	0,00	13,94	12,96
1998-2000	3206,06	3773,73	19240,57	6,54	0,00	18,77	13,70
2001-2003	1015,21	2921,86	7799,56	0,82	18,35	5,07	14,51