

UTILIZAÇÃO DA BROMÉLIA *TILLANDSIA USNEOIDES* L. NO BIOMONITORAMENTO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO – SP, BRASIL

Caroline R. Albuquerque¹, Ana M.G.Figueiredo¹, Bárbara C. da Silva¹, Regina B. Ticianelli¹, Rubens C. L. Figueira², Catarina C. Nievola³, Edenise S. Alves³, Marisa Domingos³, Andreza P. Ribeiro⁴

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
calbuuquerque@gmail.com; anamaria@ipen.br

²Instituto Oceanográfico (IO-USP)
Praça do Oceanográfico, 191
05158-120, São Paulo, SP
aportellar@yahoo.com.br

³Instituto de Botânica (IBt-SMA/SP)
Av. Miguel Stefano, 3687
04301-012, São Paulo, SP
ccnievola@uol.com.br
ealves@ibot.sp.gov.br
mmingos@superig.com.br

⁴Universidade Nove de Julho
Av. Dr. Adolpho Pinto, 109
01156-050, São Paulo, SP
andrezp@uninove.br

RESUMO

O controle da poluição atmosférica em grandes centros urbanos tem sido considerado um dos principais desafios enfrentado pelas autoridades governamentais e agências de proteção ambiental, ao redor do mundo. Nesse sentido, a cidade de São Paulo, que possui em sua região metropolitana aproximadamente vinte milhões de habitantes, nove milhões de veículos automotores e uma intensa atividade industrial, tem sido foco de constantes estudos que visam quantificar os principais contaminantes oriundos das atividades antrópicas, bem como estimar os efeitos adversos de tais atividades ao meio ambiente e à população. Dessa forma, no presente trabalho, determinaram-se os teores de metais Cd, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb e Sb em plantas de *Tillandsia usneoides* L., uma espécie epífita popularmente conhecida como barba de velho e capaz de absorver água e nutrientes diretamente do ar, com intuito de estimar a contribuição das atividades antrópicas na poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo. As amostras foram coletadas em cinco pontos diferentes, localizados próximos aos trechos Sul e Oeste do Rodoanel Mario Covas (SP-21). A análise por ativação com nêutrons (NAA) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foram as técnicas analíticas utilizadas na quantificação dos metais de interesse.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e industrial, apesar de necessário, ocorre normalmente de forma não planejada. Como consequência de tal fato, também o crescimento populacional ocorre de forma desordenada, gerando diversos impactos ao meio ambiente. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente, “Impacto Ambiental” é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas, biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de

matéria ou energia resultante das atividades humanas que afetem diretamente ou indiretamente: a saúde, a segurança, e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias ambientais; e a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA 001/86).

Dessa forma, a qualidade do ar, bem como a saúde da população em grandes centros urbanos, tem sido prejudicada em virtude do constante lançamento de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis e das atividades industriais. Cd, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb e Sb, são elementos que ocorrem naturalmente na composição química de matrizes ambientais, como por exemplo solos e sedimento, mas eles são frequentemente associados a atividades antrópicas e podem indicar áreas urbanas contaminadas.

A utilização de bioindicadores em estudos ambientais tem assegurado a obtenção de dados confiáveis e de forma rápida, que permitem a identificação das relações de causas e efeitos entre os agentes estressores e as respostas biológicas, oferecendo um panorama da resposta integrada dos organismos às modificações ambientais [1].

Neste contexto, a bromélia epífita *Tillandsia usneoides* L. vem sendo utilizada como biomonitora de poluição atmosférica, inclusive na cidade de São Paulo e em seu entorno, em virtude das suas características morfológicas e fisiológicas [2].

A cidade de São Paulo, a principal e maior cidade da Região Metropolitana de São Paulo – RMSP, tem uma população de aproximadamente 19 milhões de habitantes, intensa atividade industrial e uma frota veicular de aproximadamente 9 milhões de automóveis, que geram um alto nível de poluição. A construção do Rodoanel Mario Covas (SP-21), que ocorrerá em quatro etapas, tem como objetivo desviar e distribuir o tráfego de passagem pela cidade de São Paulo, e fazendo a ligação de todas as rodovias ao porto de Santos por fora da mancha urbana, esperando-se uma diminuição de aproximadamente 43% da circulação dos veículos pesados pelas vias de maior tráfego. Em tese, ao final da construção do Rodoanel, espera-se uma melhoria da qualidade do ar, devido à redução da emissão de poluentes contendo metais, provenientes da queima de combustíveis fósseis, como o óleo diesel que abastece tais veículos pesados [3].

Neste estudo, *Tillandsia usneoides* foi usada como biomonitor durante as diferentes fases da construção até a inauguração da parte sul e oeste do Rodoanel Mario Covas (SP-21). Em amostras de plantas, foram determinadas as concentrações dos metais potencialmente tóxicos Cd, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb e Sb, para avaliar o impacto causado por esta rodovia na poluição atmosférica por metais. Este projeto foi proposto com vistas a ampliar um estudo de monitoramento que vem sendo feito, periodicamente, pelo IBt-SMA/SP e pelo IPEN, desde a construção do rodoanel, em 2006.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A cidade de São Paulo está situada na região sudeste do Brasil, ocupando uma área de cerca de 5000 km², sendo que a região metropolitana abrange uma área aproximada de 8000 km² de acordo com o IBGE (2011), a população do município de São Paulo é de 10.886.518 habitantes [4]. Se for considerada a região metropolitana, ou seja, os 38 municípios que circundam a capital, a população chega a aproximadamente 19 milhões de habitantes, com intensa atividade industrial e frota veicular.

Assim, a melhoria da qualidade do ar na cidade de São Paulo exige um controle do tráfego veicular, dando preferência à diminuição na frota de caminhões que atravessa a cidade em direção ao porto de Santos e a outras cidades ou estados. Tal diminuição está sendo possível devido à inauguração primeiramente do trecho Oeste e mais recentemente do trecho Sul do Rodoanel Mario Covas (SP-21), cuja função é desviar e distribuir o tráfego de passagem para o entorno da Região Metropolitana de São Paulo – RMSP.

O traçado do Trecho Sul do Rodoanel se inicia no trevo com a Rodovia Régis Bittencourt (que liga o estado paulista ao paranaense), no entroncamento com o Trecho Oeste, interligando as rodovias Anchieta e Imigrantes (que levam ao Litoral Sul de SP), totalizando 57 km de pistas.

Dados fornecidos pela Secretaria dos Transportes do Estado de São Paulo (STSP) informam que o Rodoanel possibilitará uma redução de 6% na emissão de monóxido de carbono (CO) e 8% na de hidrocarbonetos (HC) na RMSP. Em cerca de 10 anos, o Rodoanel absorverá aproximadamente 50% do tráfego comercial com origem/destino fora da RMSP, retirando das suas ruas e avenidas cerca de 120 mil caminhões, 18 mil ônibus rodoviários e mais 585 mil automóveis.

Foram estudadas amostras coletadas em pontos mais ou menos afetados pela circulação de veículos e outras atividades devidas à nova rodovia (rodoanel), tomando-se um ponto de referência, afastado da influência do rodoanel, como base para os estudos de contaminação.

Algumas amostras estão presentes naturalmente nos arredores do rodoanel (biomonitoramento passivo), e outras foram transplantadas para locais próximos à rodovia (biomonitoramento ativo). A seguir, descrevem-se os pontos de coleta:

Ponto de Referência (PR) 23 ° 40'05, 5" S e 46 ° 49'28, 1" W (PR): fragmento florestal preservado em área não urbanizada próxima à região correspondente ao lote 5- Embú do trecho sul do Rodoanel. Nessa região, *Tillandsia usneoides* L ocorre naturalmente e de forma abundante e pode ser encontrada em árvores na borda e interior da mata.

Ponto Pista Nova (PN) 23 ° 40'21" S e 46 ° 49'33" W (PN): região onde a espécie também ocorre naturalmente em algumas árvores próximas ao local onde foram construídas pistas do trecho sul do Rodoanel.

Nos demais pontos a espécie não ocorre naturalmente; amostras de plantas do PR foram depositadas nos seguintes pontos:

Ponto “Pista Velha” (PV) 23 ° 37'55, 1" S e 46 ° 49'48, 9" W (PV): ponto que dista cerca de 5 metros do acostamento da pista da alça de acesso que interliga os trechos Oeste e Sul; tal trecho foi aberto ao tráfego de veículos em abril/2010.

Ponto Marginal do rio Pinheiros: encontra-se na sede do projeto pomar, em árvores mais próximas (PP, ao lado do autopista) e árvores mais afastadas (PA, cerca de 4 metros). Estes locais foram escolhidos para avaliar as mudanças na concentração de metais devido à suposta diminuição do tráfego de caminhões após a inauguração da parte sul da rodovia SP-21.

O estudo de biomonitoramento foi realizado a partir de 2009 a 2011, compreendendo, assim, o período após a construção da interligação oeste-sul e da parte sul da rodovia SP-21. A Tabela 1 mostra as datas de amostragem.

Tabela 1. Datas de amostragem

<i>N^o Amostragem</i>	<i>Data</i>
1 ^a (T1)	Abr/2009
4 ^a (T4)	Mar/2010
7 ^a (T7)	Fev/2011

2.2 Procedimento analítico

As amostras foram secas a 40 ° C e depois moídas utilizando-se um moinho de ágata para se obter um pó fino e homogêneo. Esse procedimento foi realizado no Instituto de Botânica.

2.2.1 ICP OES

Alíquotas de 0,6 g de cada amostra de *T. usneoides* e de dois materiais biológicos de referência Peach leaves, (SRM 1547) e White cabbage (BCR 679) foram pesados com precisão em tubos de centrífuga de 15 mL, em seguida foram transferidas para tubos de teflon, acrescentaram-se 2 mL de HF- 10 mL de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂. As amostras foram submetidas a uma digestão em sistema fechado em microondas utilizando 4 estágios de (T_{max}= 120° C), conforme descrito em [5] e evaporadas em uma chapa aquecedora por 2 horas. As soluções obtidas foram analisadas pela técnica de ICP OES. O equipamento utilizado foi o espectrômetro ICP-OES (VARIAN, Modelo 710 ES) e as análises foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP (LAQIMAR-IO/USP).

2.2.2. NAA

No laboratório do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), aproximadamente duzentos miligramas de amostra foram pesados em envelopes de polietileno, previamente limpos com solução diluída de ácido nítrico. Utilizou-se o método comparativo de Análise por Ativação com Nêutrons, irradiando-se, juntamente com as amostras, os materiais biológicos de referência Peach Leaves (NIST SRM 1547), Apple Leaves (NIST SRM 1515) e Mix Polished Herbs (INCT - MPH – 2). Para validação do método foi utilizado o material biológico de referência Orchard Leaves (NIST SRM 1571).

Amostras e materiais de referência foram acondicionados em recipientes de alumínio (coelhos) e foram irradiados por 16 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator nuclear IEA-R1, no IPEN. As medidas da atividade induzida foram realizadas em um sistema de espectrometria gama consistindo de um detector de Ge hiperpuro GM20190, com resolução de 1,90 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ⁶⁰Co, um analisador multicanal Canberra S-100, e eletrônica associada. Duas séries de contagem foram realizadas após a irradiação, a primeira após 5 a 7 dias de irradiação e a segunda após 15 a 20 dias de decaimento. A análise dos espectros foi realizada por um programa de computador VERSÃO 2, desenvolvido na supervisão da Radioquímica, o qual

localiza os picos, determina seus centroides, calcula as energias em keV e a área do pico, bem como o desvio padrão a ela associado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A qualidade analítica dos resultados para ambas as técnicas utilizadas (ICP OES e NAA) foi verificada quanto à exatidão e precisão dos valores experimentais obtidos para os materiais de referência Peach Leaves (NIST SRM 1547), White Cabbage (BCR 679) e Orchard Leaves (NIST SRM 1571). Os resultados mostraram erros relativos inferiores a 20% e desvios padrões relativos abaixo de 10%.

No que diz respeito às amostras, de uma forma geral, os resultados mostraram que as concentrações dos elementos analisados foram sempre menores no PR, mostrando o potencial da *T. usneoides* como bioacumuladora e também mostraram que houve, em geral, um aumento nas concentrações, nos locais de amostragem, especialmente na PV, principal pista de acesso ao trecho sul do rododanel, que foi aberta em abril de 2010. Esses elementos são considerados traçadores de contaminação urbana e são associados ao tráfego.

Os resultados sugerem a origem natural de Fe. Por outro lado, os mais altos teores de Mo e Sb (2,8 e 13 mg kg⁻¹, respectivamente) foram obtidos nas amostras coletadas em áreas sob grande influência do tráfego veicular, enquanto que os teores médios destes metais nas amostras da região controle foram de 0,50 mg kg⁻¹ para Mo e 0,8 mg kg⁻¹ para Sb. O mesmo padrão de distribuição foi observado para Cd Ni, Cu e Pb. Estudos têm demonstrado, constantemente, a associação de tais elementos à composição química de combustíveis fósseis e ao desgaste de dispositivos automotores. Nas Figuras 1 a 7 são apresentados resultados obtidos neste estudo.

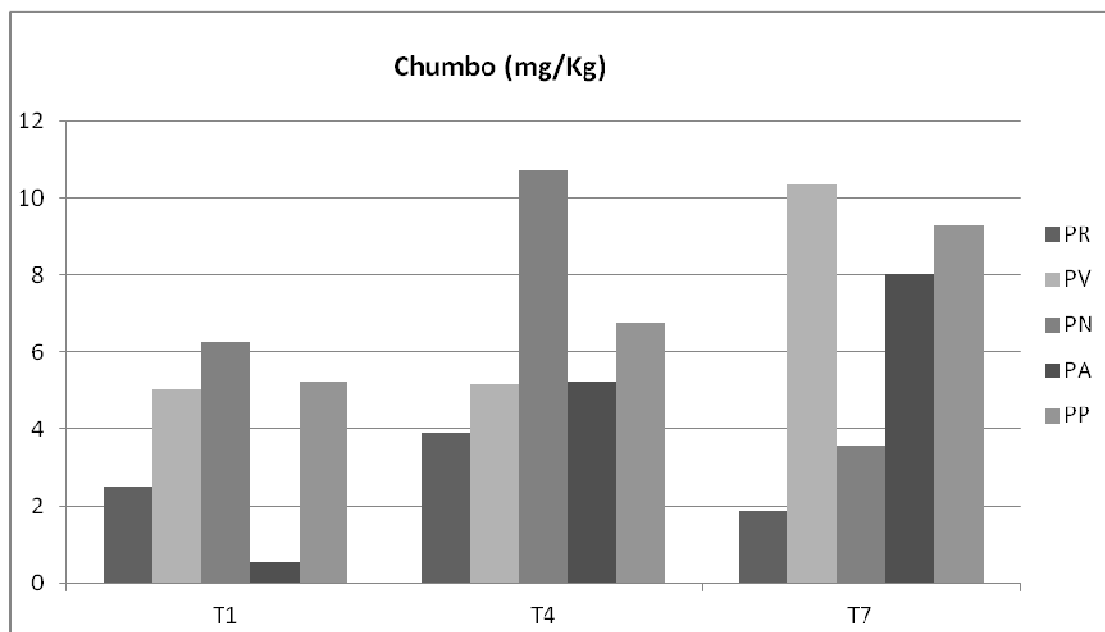


Figura 1 Concentrações obtidas para Pb em amostras de *T. usneoides*

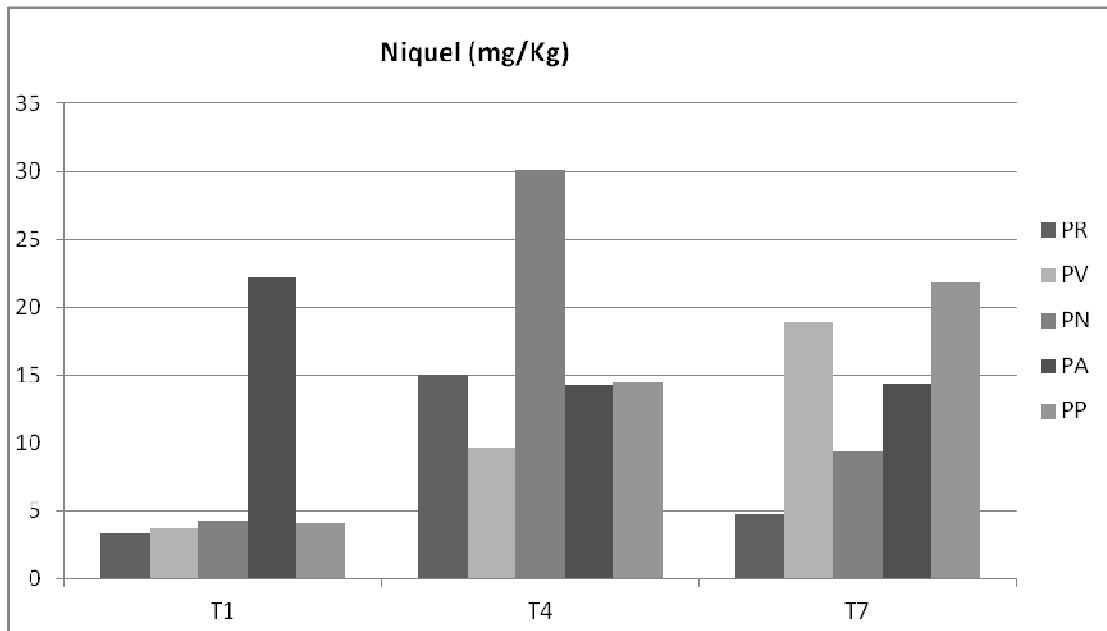


Figura 2 Concentrações obtidas para Ni em amostras de *T. usneoides*

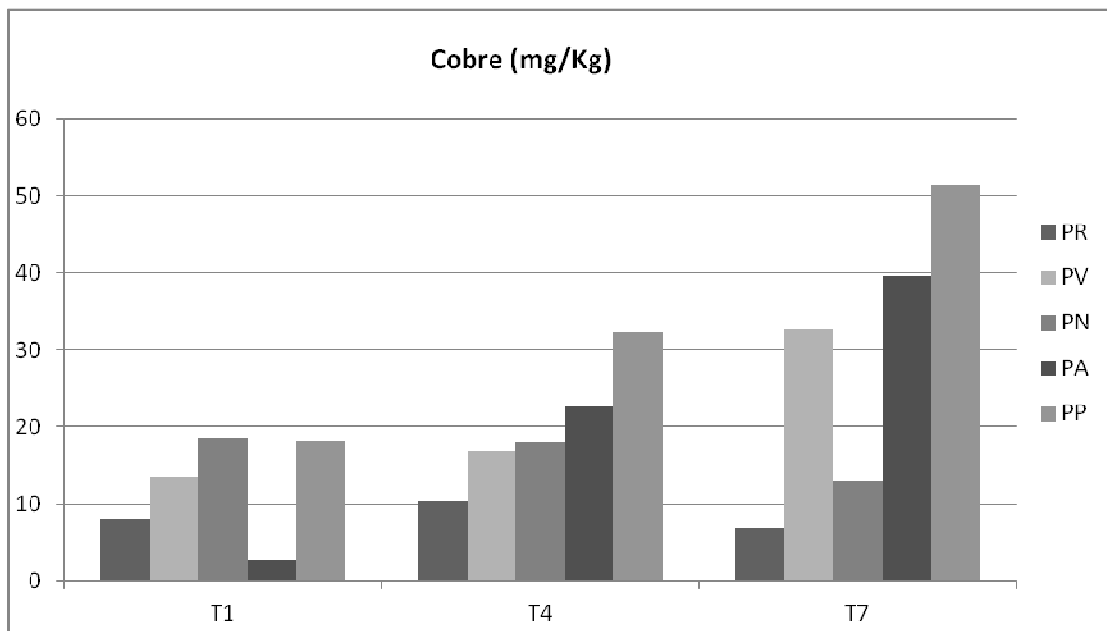


Figura 3 Concentrações obtidas para Cu em amostras de *T. usneoides*

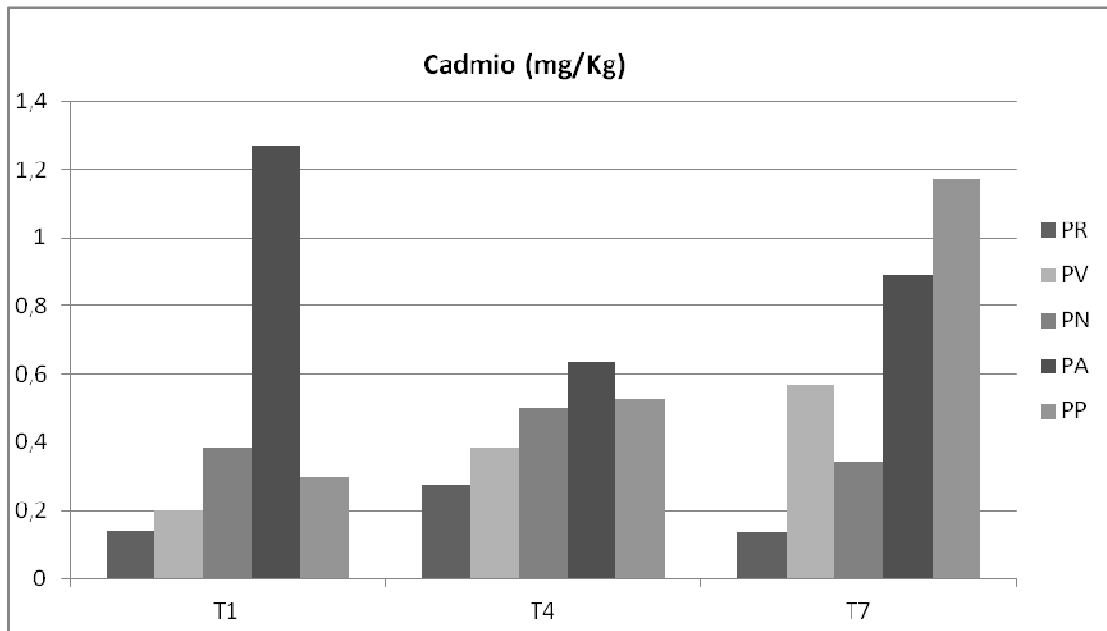


Figura 4 Concentrações obtidas para Cd em amostras de *T. usneoides*

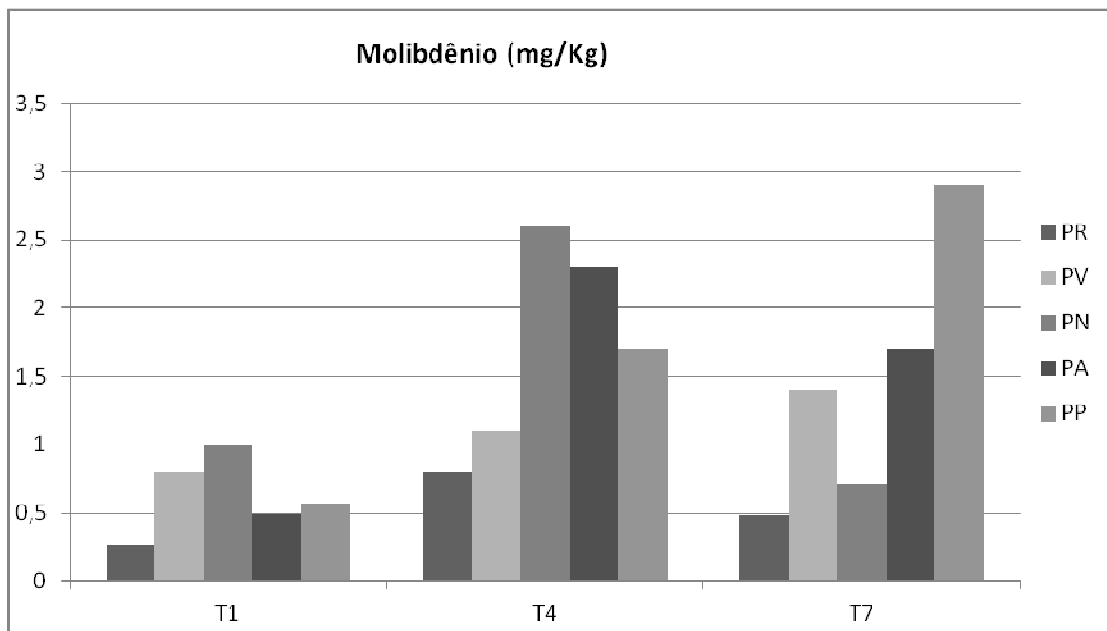


Figura 5 Concentrações obtidas para Mo em amostras de *T.usneoides*

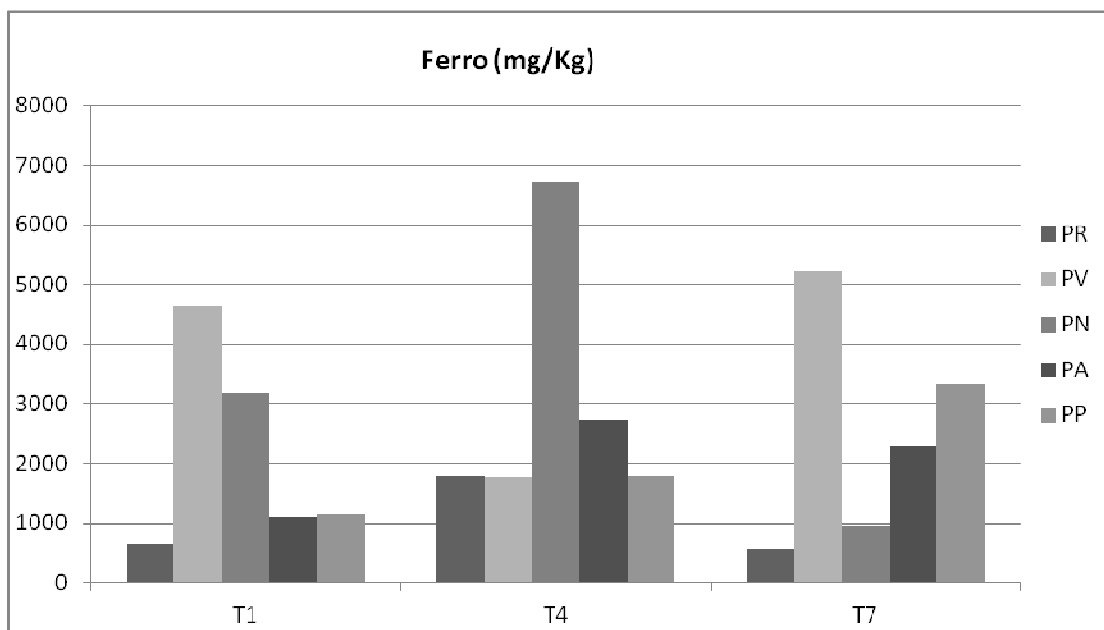


Figura 6 Concentrações obtidas para Fe em amostras de *T. usneoides*

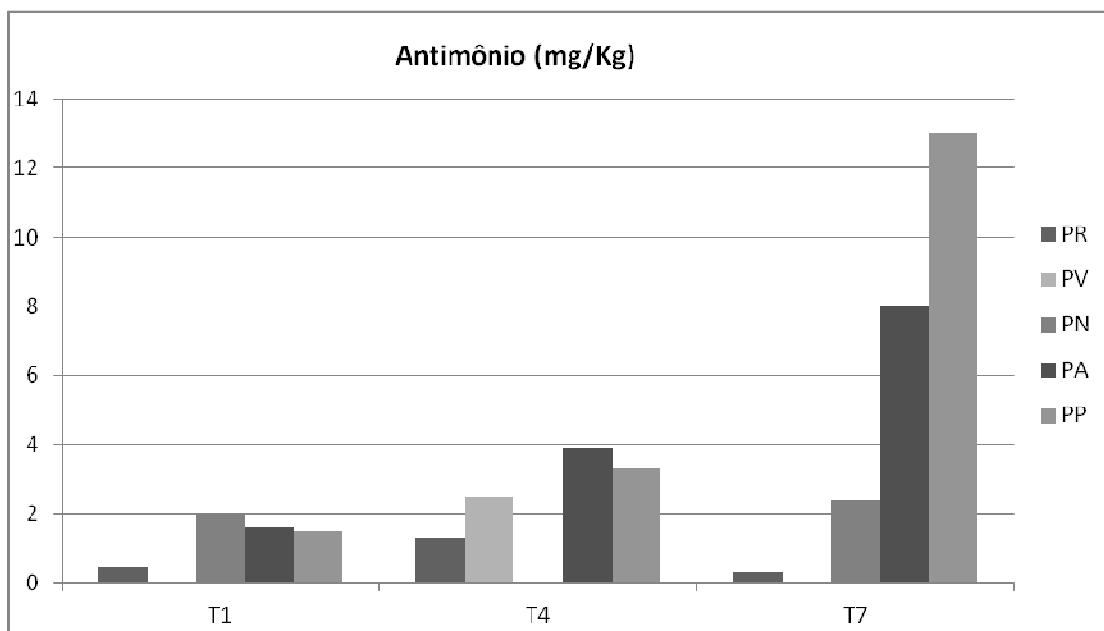


Figura 7 Concentrações obtidas para Sb em amostras de *T. usneoides*

Por outro lado, um aumento na concentração de Pb, Cu e Cd, Mo e Sb na Marginal Pinheiros (PA e PP), foi observado quando a parte oeste-sul da rodovia SP-21 era utilizada rotineiramente, mas a parte sul estava prestes a ser inaugurada (após T4). Uma possível explicação para este fato é que os carros e caminhões que vinham de parte da rodovia SP-21

ainda cruzavam importantes avenidas da cidade de São Paulo, como a Marginal Pinheiros. Após a inauguração da parte sul, o que ocorreu entre os dois últimos períodos de amostragem da *T. usneoides*, os níveis desses elementos ainda permaneciam altos na Marginal Pinheiros, contrariando as expectativas iniciais. Além da explicação anterior, outras fontes desses metais deveriam estar presentes nas proximidades dessa grande avenida. Estes resultados podem indicar que catalisadores dos automóveis são cada vez mais importantes fontes destes metais para a atmosfera urbana.

4. CONCLUSÕES

A análise por ativação com nêutrons e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foram as técnicas analíticas utilizadas e se mostraram muito eficientes para os metais analisados em plantas, mostrando aplicabilidade dessas técnicas analíticas em estudos ambientais.

Os resultados obtidos mostraram que houve um aumento na concentração de Mo, Sb, Cd, Cu, Ni e Pb na região do rododanel, indicando, serem esses elementos originados do tráfego de veículos.

A partir das informações obtidas nesse estudo, pode-se afirmar a eficácia na utilização da bromélia *Tillandsia usneoides* como biomonitora para a avaliação da poluição atmosférica por metais. Além disso, é importante ressaltar que o biomonitoramento, por utilizar técnicas de amostragem menos onerosas do que as do monitoramento convencional da qualidade do ar, é um possível método alternativo para delimitar e prever riscos ambientais associados às atividades antrópicas em regiões com potencial desenvolvimento econômico e poucas informações em relação à poluição atmosférica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o IO-USP, pela realização das análises por ICP OES, ao CNPq pelo apoio financeiro, e à DERSA (Desenvolvimento Rodoviário S/A), por permitir o acesso ao Rododanel Mario Covas (SP-21) durante sua construção.

REFERÊNCIAS

1. Calasans, C.F., Malm, O. Elemental mercury contamination survey in chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish moss, *Tillandsia usneoides* (L.). *Sci. Total Environ.*, 208, 165-177, 1997.
2. Figueiredo, A.M.G., A.M.G. Figueiredo, C.A. Nogueira, M. Saiki, F.M. Milian, M. Domingos. "Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor". *Environ. Pollut.* v. 145 (2007) 279-292.
3. Desenvolvimento Rodoviário S.A. <http://www.dersa.sp.gov.br> (2011).
4. IBGE. Relatório Censo São Paulo, 2010.
5. Bettinelli M, Perotti M, Spezia S, Baffi C, Beone G.M, Alberici F, Bergonzi S, Bettinelli C, Cantarini P, Mascetti L. The role of analytical methods for the determination of trace elements in environmental biomonitors Piacenza, Italy: *Microchemical Journal* 73, (131 – 152), 2002.