

DETERMINAÇÃO DE Cl, Mg, Mn E Na EM AMOSTRAS DA PLANTA *Tradescantia pallida*

João Guilherme G. A. Rossi^{1,2} e Mitiko Saiki¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP, Brasil
joao_gar@yahoo.com.br
mitiko@ipen.br

² Universidade Presbiteriana Mackenzie
Rua da Consolação, 930
01302-907, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

O crescente número de indústrias e veículos automotores vem ocasionando o aumento da poluição aérea. Como consequência, isto pode ocasionar efeitos nocivos à saúde das populações e ao meio ambiente. Metodologias mais baratas, como o uso de biomonitores, vêm sendo estudadas para avaliar os níveis dessa poluição. O uso de plantas para monitoramento da poluição tem despertado grande interesse devido às suas inúmeras vantagens para monitoramento de regiões desprovidas de redes convencionais da qualidade do ar. O objetivo desse trabalho foi determinar as concentrações de Cl, Mg, Mn e Na presentes nas folhas da espécie *Tradescantia pallida* visando posterior validação da espécie para uso no biomonitoramento da poluição aérea. Foram coletadas folhas da espécie em diferentes regiões do Estado de São Paulo e analisadas por meio da irradiação curta da técnica de análise por ativação com nêutrons (NAA). O material de referência certificado INCT-MPH-2 *Mixed Polish Herbs* foi analisado para controle da qualidade dos resultados, os quais apresentaram uma boa exatidão com erros relativos inferiores a 4,2 % e boa precisão com desvios padrão relativos inferiores a 8,7 %. As concentrações dos elementos (em $\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos nas amostras de *T. pallida* analisadas variaram para Cl de 2324 a 33897, para Mg de 3602 a 14450, para Mn de 132 a 314 e para Na de 21 a 615. Dados obtidos nas análises de *Tradescantia* indicaram grande variabilidade nas concentrações dos elementos. O procedimento de irradiação curta mostrou ser apropriado para determinação dos elementos estudados no biomonitoramento da poluição aérea.

1. INTRODUÇÃO

O crescente número de indústrias e de veículos automotores tem sido considerado como a causa do aumento da poluição aérea, que ocasiona efeitos danosos ao meio ambiente e à saúde das populações. Diferentes metodologias vêm sendo aplicadas para monitorar essa poluição. A coleta e análise de material particulado em filtros por meio da sucção de ar, bem como das águas de chuva que também captam materiais particulados, líquidos e gases, têm sido amplamente utilizadas. Entretanto estas metodologias muitas vezes requerem o uso de uma aparelhagem sofisticada e cara, além da necessidade de recursos para sua manutenção.

O desenvolvimento de metodologias mais baratas e eficazes para monitoração da poluição aérea tem sido de grande interesse [1]. Desta maneira, materiais biológicos tais como plantas e animais acumuladores de metais, vem sendo estudadas para o uso no biomonitoramento da poluição aérea [1-3]. Esse método de biomonitoramento usualmente apresenta um custo baixo, permitindo sua aplicação a grandes áreas desprovidas de monitoramento instrumental

convencional. Além disso, as análises de plantas superiores apresentam uma resposta integrada da ação dos poluentes ao longo de um longo período e apresentam teores elevados de elementos, permitindo detectar estas concentrações com uma boa precisão.

Dentre os materiais estudados para uso no biomonitoramento da poluição destacam-se os líquens, musgos e plantas superiores os quais vêm sendo amplamente analisados principalmente em diversos países da Europa. Na Itália, a análise de líquens e musgos, coletados no Monte Alpes e nas colinas ao seu redor, indicou que as concentrações de certos elementos diminuem das áreas mais influenciadas pela poluição para áreas menos sujeitas a poluição [4]. Também para a avaliação dos elementos provenientes da poluição de veículos, foram analisados líquens próximos de rodovias na Nigéria e Polônia [5,6]. Na Holanda e na Alemanha, comparando as concentrações dos elementos presentes no material particulado e em líquens, foi identificada a natureza dos poluentes e localização das fontes poluidoras [7,8].

No Brasil, trabalhos sobre uso de plantas como indicadores da poluição ambiental são ainda bastante escassos e não há dados de mapeamento do nosso território indicando os níveis de elementos poluentes. Também não dispomos de um estudo sistemático e detalhado que possa ser utilizado na identificação de fontes poluidoras e para estudo das alterações do ecossistema com o decorrer dos anos.

A planta escolhida para biomonitoramento no presente estudo foi a *Tradescantia pallida* c. purpúrea, uma espécie ornamental da família Commelinaceae. Esta planta foi escolhida devido a sua ampla distribuição na cidade de São Paulo e por se tratar de uma planta de fácil propagação, mesmo em regiões de alto nível de poluição, como o centro da cidade de São Paulo. Estas condições permitem o uso da *T. pallida* especialmente cultivada para fins de monitoração ou aqueles que naturalmente aparecem nas áreas de interesse ao estudo. Comparada aos líquens, a *T. pallida* apresenta facilidade na sua identificação e seu cultivo ou transplante.

Além disso, os efeitos prejudiciais da poluição ambiental têm sido evidenciados pelos ensaios de micronúcleos usando a espécie *T. pallida*. Tem-se verificado que quanto mais micronúcleos se formam, mais poluído é o ar [9-11]. Esta espécie também tem sido usada para avaliar a qualidade do ar em diferentes áreas e em diferentes períodos [12], como também para detectar variações nas concentrações de gases da atmosfera por meio da análise de micronúcleos [13].

O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de Cl, Mg, Mn e Na em folhas da planta *Tradescantia pallida* aplicando o método de análise por ativação com nêutrons, por meio das irradiações curtas no reator nuclear, visando posterior aplicação desta espécie no monitoramento da contaminação do meio ambiente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e Tratamento das Amostras de *Tradescantia pallida*

Nesta primeira fase do trabalho foram coletadas quatro amostras da *T. pallida* em diferentes pontos de amostragem do Estado de São Paulo. No caso, foram coletadas as folhas do 3º nó a partir do ápice, com finalidade de obter amostras de mesma idade. Para análise as folhas

foram lavadas com água desionizada para a remoção de possíveis partículas de poeira depositadas e a secagem foi feita em uma estufa da marca Ética, de circulação de ar forçada, a uma temperatura média de 40 °C, por aproximadamente 2 dias. Antes e após a secagem, realizou-se a pesagem para o cálculo da perda de umidade. Neste processo de secagem foi obtida uma perda média de 93,4 % de umidade. Realizaram-se a moagem e homogeneização das amostras em um micro-moinho vibratório “Pulverisette 0” da marca Fritch. Essas amostras obtidas na forma de pó foram guardadas em potes plásticos os quais foram armazenados em um dessecador.

2.2 Análise do Material de Referência Certificado

Para avaliar a qualidade dos resultados analíticos quanto à exatidão e precisão, foi analisado o material de referência certificado INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs do *Institute of Nuclear Chemistry and Technology*, Polônia [14]. A percentagem de umidade de 8,3 % foi determinada neste material conforme descrito no seu certificado, para expressar os dados das análises na base seca do material.

2.3 Preparação dos Padrões Sintéticos dos Elementos

As soluções padrão dos elementos utilizadas foram adquiridos do *Spex CertiPrep*, EUA. A partir destas soluções padrão foram preparadas soluções padrão diluídas simples para preparação dos padrões sintéticos. Alíquotas de 50 µL ou 100 µL destas soluções foram pipetadas sobre tiras de papel filtro Whatman n° 40, as quais foram colocadas no dessecador para a secagem à temperatura ambiente. As quantidades dos elementos nestes padrões sintéticos foram de 500 µg para Cl; de 997,9 µg para Mg; de 3,99 µg para Mn e de 500,5 µg para Na. Posteriormente após a secagem, essas tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno. Os plásticos para a confecção desses invólucros foram previamente lavados com solução diluída de ácido nítrico p.a. e água purificada.

2.4 Procedimento para Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)

Cerca de 200 mg das amostras da planta *T. pallida* ou do material de referência certificado foram pesados em invólucros de polietileno. Para a irradiação, a amostra ou o material de referência e os padrões sintéticos foram colocados juntos dentro de um novo invólucro de polietileno, o qual foi inserido dentro de um dispositivo de polietileno. A irradiação foi realizada na Estação Pneumática n° 4 do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $6,6 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 10 segundos. Para a medição das atividades gama, a amostra ou o material de referência e os padrões foram individualmente montados em suportes de aço inoxidável. Após a irradiação realizou-se imediatamente a medição das atividades gama induzida na amostra ou material de referência, utilizando-se de um detector semicondutor de Ge hiperpuro da marca Canberra ligado a um espectrômetro de raios gama e sistema eletrônico associado. Foram feitas duas medições das atividades, a primeira após 5 minutos da irradiação e a segunda após 90 minutos. A identificação dos radioisótopos foi feita por meio das energias dos raios gama e meia-vida [15]. Os radioisótopos utilizados foram ^{38}Cl , ^{27}Mg ,

^{58}Mn e ^{24}Na . Para o cálculo das concentrações dos elementos utilizou-se o método comparativo, aplicando-se a seguinte relação [16]:

$$C_a = \left[m_p \cdot A_a \cdot e^{0,693(tda - tdp)/t_{1/2}} \right] / \left[M_a \cdot A_p \right] \quad (1)$$

Onde os índices a e p indicam amostra e padrão respectivamente; A é a taxa de contagem do radioisótopo considerado; M_a é a massa total da amostra; $t_{1/2}$ é a meia-vida do radioisótopo; m_p é a massa do elemento no padrão; C_a é a concentração do elemento na amostra; tda e tdp são os tempos de decaimento da amostra e padrão, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na análise do material de referência, apresentados na Tabela 1, são concordantes com os valores do certificado, isto é, indicam uma boa exatidão com erros relativos inferiores a 4,2 %. Com relação à precisão, os desvios padrão relativos obtidos foram inferiores a 8,7 %, mostrando uma boa reprodutibilidade dos resultados. Para avaliar a exatidão dos resultados obtidos também foram calculados os índices Z-Score ou diferença padronizada [17]. Os índices Z-Score obtidos estão entre -1 e 1, indicando que os resultados obtidos estão dentro da faixa dos valores certificados, a um nível de confiança de 68 %.

Tabela 1. Concentrações dos elementos no material de referência certificado INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs.

Elementos	Este Trabalho				Valores do Certificado [14]
	Média \pm DP ^a (n=5) ^b	DPR ^c %	ER ^d %	Z-Score	
Cl, $\mu\text{g g}^{-1}$	2743 \pm 157	5,7	3,4	-0,4	2840 \pm 200
Mg, $\mu\text{g g}^{-1}$	3044 \pm 266	8,7	4,2	0,4	2920 \pm 180
Mn, $\mu\text{g g}^{-1}$	187,7 \pm 2,6	1,4	1,7	-0,3	191 \pm 12
Na, $\mu\text{g g}^{-1}$	391,1 \pm 19,0	4,9			350 ^e

a. Desvio Padrão, b. n é o Número de Determinações, c. Desvio Padrão Relativo, d. Erro Relativo, e. Valor Informativo.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das análises das folhas da espécie *T. pallida* cultivada em vaso no IPEN/SP, e em canteiros em Santa Bárbara D'Oeste, SP. Os resultados desta Tabela apresentam uma boa precisão com desvios padrão relativos inferiores a 9,0 %, com exceção do resultado obtido para Na na amostra coletada no IPEN. Um desvio padrão relativo de 14,9 % obtido se deve ao baixo teor deste elemento presente nesta amostra, resultando na baixa taxa de contagem do ^{24}Na . A comparação entre os resultados obtidos

indicam altas concentrações dos elementos Cl, Mg e Na na amostra de Santa Bárbara D'Oeste. Já para o elemento Mn, a maior concentração foi obtida para amostra IPEN.

Tabela 2. Concentrações dos elementos Cl, Mg, Mn e Na nas folhas de *T. pallida*.

Elementos	Amostra IPEN		Amostra Santa Bárbara D'Oeste	
	Média ± DP ^a (n) ^b	DPR ^c %	Média ± DP ^a (n) ^b	DPR ^c %
Cl, µg g ⁻¹	2324 ± 122 (6)	5,3	33897 ± 535 (5)	1,6
Mg, µg g ⁻¹	3602 ± 324 (6)	9,0	14450 ± 227 (4)	1,6
Mn, µg g ⁻¹	314,0 ± 14,6 (6)	4,7	132,4 ± 6,1 (5)	4,6
Na, µg g ⁻¹	20,8 ± 3,1 (3)	14,9	614,6 ± 27,7 (5)	4,5

a. Desvio Padrão, b. n é o Número de Determinações, c. Desvio Padrão Relativo.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises de duas amostras coletadas em dois pontos distintos do campus da Cidade Universitária, São Paulo, SP, isto é na Av. Lineu Prestes, USP, e na Av. Escola Politécnica, USP. Os resultados destas amostras apresentaram desvios padrão relativos variando de 0,9 a 16,0 %.

Tabela 3. Concentrações dos elementos nas folhas de *T. pallida* coletadas no campus da cidade Universitária, São Paulo, SP.

Elementos	Amostra Av. Lineu Prestes		Amostra Av. Escola Politécnica	
	Média ± DP ^a (n) ^b	DPR ^c %	Média ± DP ^a (n) ^b	DPR ^c %
Cl, µg g ⁻¹	6495 ± 470 (5)	7,2	9928 ± 379 (5)	3,8
Mg, µg g ⁻¹	10871 ± 391 (5)	3,6	8493 ± 77 (4)	0,9
Mn, µg g ⁻¹	132,2 ± 6,5 (5)	4,9	168,9 ± 5,5 (5)	3,3
Na, µg g ⁻¹	107,3 ± 2,5 (3)	2,3	72,3 ± 11,6 (5)	16,0

a. Desvio Padrão, b. n é o Número de Determinações, c. Desvio Padrão Relativo.

Fazendo uma comparação entre as concentrações dos elementos encontrados nas quatro amostras analisadas neste trabalho, verifica-se que a amostra de Santa Bárbara D'Oeste apresentou os mais altos teores de Cl, Mg, e Na, enquanto que para o Mn, as mais alta concentração foi obtida para a amostra IPEN.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no material de referência certificado, por apresentarem uma boa exatidão e precisão, indicam que o procedimento de NAA adotado foi apropriado para a determinação de Cl, Mg, Mn e Na nas amostras de *T. pallida*. As análises dos resultados das amostras da planta apresentaram, em geral, uma boa reprodutibilidade, indicando a

homogeneidade das amostras preparadas. Os resultados obtidos para as amostras de *T. pallida* indicam uma grande variabilidade nas concentrações dos elementos presentes nas suas folhas dependendo do local do seu cultivo. Os dados obtidos sugerem posterior estudo para análise de outros elementos de interesse sob o ponto da poluição ambiental bem como a análise desta espécie cultivada em solos de mesma composição e exposta em locais de diferentes níveis de poluição aérea.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS

1. A. Fuga, M. Saiki, M. A. Vasconcellos, N. K. Honda, O. S. Siqueira, "Análise de espécies de líquens epifíticos para uso na biomonitoração de poluentes atmosféricos," *Rev. Bras. Pesq. Des.*, **4**, pp.1183-1187 (2002).
2. A. M. G. Figueiredo, C. A. Nogueira, B. Markert, H. Heidenreich, S. Franzle, G. Liepelt, M. Saiki, M. Domingos, F. M. Milian, U. Herpin, "The use of an epiphyte (*Tillandsia usneoides*) as bioindicator of air pollution in São Paulo, Brazil," *8th Highway and Urban Environment Symposium*, Nicosia, Chipre (2006).
3. D. M. B. Cocco, "Estudo da determinação de elementos traço em líquens para monitoração ambiental," *Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, São Paulo, Brasil (2001).
4. R. Vecchi, V. Gianluigi, A. Mariani, "Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis applied to biomonitoring on Alps," *Biol. Trace Elem. Res.*, **43**, pp. 223-237 (1994).
5. M. M. Kapu, M. M. Ipaye, R. A. I. Ega, H. D. Akanya, M. L. Balarabe, D. J. Schaeffer, "Lichens as bioindicators of aerial fallout of heavy metals in Zaria, Nigeria," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **47**, pp.413-416 (1991).
6. A. Z. Hryniewicz, S. Szymczyk, J. Kajfosz, "Pixe and NRA environmental studies by means of lichen indicators," *Nucl. Instr. Meth.*, **168**, pp. 517-521 (1980).
7. M. De Bruin, "Applying biological monitors and neutron activation analysis in studies of heavy metal air pollution," *International Atomic Energy Agency*, ISSN 0020-6067, **32**, pp.22-27 (1990).
8. M. De Bruin, H. T. Wolterbeek, "Identification of sources of heavy metals in the Dutch atmosphere using air filter and lichen analysis," *Nuclear methods in Environmental and Energy Research. Proceedings Methods of Fifth International Conference CONF-840408*, pp.266-276 (1984).
9. H. Steinkellner, K. Mun-Sik, C. Helma, S. Ecker, T. H. Ma, M. Kundi, "Genotoxic effects of heavy metals: Comparative investigation with plant bioassays," *Environ. Mol. Mutagen.*, **31**, pp.183-191 (1998).
10. S. Knasmüller, E. Gottmann, H. Steinkellner, A. Fomin, C. Pickl, A. Paschke, R. God, M. Kundi, "Detection of genotoxic effects of heavy metal contaminated soils with plant bioassays," *Mutat. Res. Fund. Environ. Metag.*, **420**, pp.37-48 (1998).
11. J. R. F. Batalha, E. T. Guimarães, D. J. A. Lobo, M. Domingos, G. S. Rodrigues, P. H. N. Saldiva, "Exploring the clastogenic effects of air pollutants in São Paulo (Brazil), using *Tradescantia micronuclei* assay," *Mutat. Res. Fund. Mol. Mutag.*, **426**, pp.232-239 (1999).

12. M. Misík, K. Micieta, M. Solenská, K. Misíková, H. Pisarcíková, S. Knasmüller, "In situ biomonitoring of genotoxic effects of mixed industrial emissions using the *Tradescantia* micronucleus and pollen abortion tests with wild life plants: Demonstration of the efficacy of emission controls in a eastern European city," *Environ. Poll.*, **145**, pp.459-466 (2007).
13. Z. Xu, T. Ma, "Clastogenicity of formaldehyde fumes and X-rays evaluated by the *Tradescantia* – micronucleous assay," *Environ. Exp. Bot.*, **39**, pp.169-175 (1998).
14. INCT, Institute of Nuclear Chemistry and Tecnology. Polish Certified Reference Material for Multielement Trace Analysis. Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2) (2002).
15. IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. Viena: IAEA, (IAEA – TECDOC – 564) (1990).
16. D. De Soete, R. Gijels, J. Hoste, *Neutron activation analysis*, London: Wiley – Interscience (1972).
17. P. Bode; C. P. Van Dijk, "Operational management of results in INAA utilizing a versatile system of control charts," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **215**, pp.87-94 (1997).