



APLICAÇÃO DO MÉTODO PHYTOSCREENING PARA DETERMINAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS CLORADOS EM ÁREA TROPICAL - BRASIL – SP

THE APPLICATION OF THE PHYTOSCREENING METHOD FOR
DETERMINATION OF CHLORINATED COMPOUNDS IN TROPICAL AREA -
BRAZIL – SP

Daniela Ferraz¹; Luciana Polese¹; Marco Aurelio Zequim Pedé¹; Hung Kiang Chang¹

Artigo recebido em: 14/10/2016 e aceito para publicação em: 13/03/2017.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v31i2.28664>

Resumo: Neste trabalho foram averiguadas a aplicabilidade e a eficácia do método phytoscreening na investigação e determinação de plumas de contaminação em uma área impactada por hidrocarbonetos clorados em ambiente tropical. Foram analisadas amostras de 106 árvores presentes em uma área contaminada localizada no município de Porto Feliz, SP, Brasil. Em laboratório, os troncos de árvore (tree cores) foram analisados utilizando-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas e amostrador headspace (HS-GC-MS). A partir desses dados foram confeccionados mapas da pluma de contaminação e da distribuição espacial dos diferentes contaminantes orgânicos encontrados – clorofórmio, trans-1,2-dicloroeteno; cis-1,2-dicloroeteno; tetracloreto de carbono; 1,2-dicloroetano; tricloroeteno; tetracloroetano; 1,1,2-tricloroetano e 1,1,2,2-tetracloroetano. A aplicação de phytoscreening demonstrou ser um método rápido e de baixo custo para a detecção de áreas contaminadas por organoclorados em ambiente tropical; os resultados evidenciam sua aplicabilidade e eficácia na investigação preliminar de áreas impactadas por esse tipo de contaminante.

Palavras-Chave: *Phytoscreening*. VOCs. Compostos clorados. Áreas contaminadas.

Abstract: In this work we investigated the applicability and effectiveness of phytoscreening method in research and determination of contamination plumes in a impacted area by chlorinated hydrocarbons in a tropical environment. Samples of 106 trees were analyzed in a contaminated area in the municipality of Porto Feliz, SP, Brazil. In the laboratory, the tree cores were analyzed using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer and headspace sampler (HS-GC-MS). From these data were produced maps of the contamination plume and found spatial distribution of different organic contaminants - chloroform, trans-1,2-dichloroethene; cis-1,2-dichloroethene; carbon tetrachloride; 1,2-dichloroethane; trichloroethene; tetrachloroethene; 1,1,2-trichloroethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane. The application of phytoscreening proved to be a fast and cost-effective for the detection of areas contaminated by organochlorines in tropical environment. The results show its applicability and effectiveness in primary research areas impacted by this type of contaminant.

Keywords: *Phytoscreening*. VOCs. Chlorinated compounds. contaminated áreas.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em

países industrializados da Europa e nos Estados Unidos, particularmente em centros urbanos industriais. A primeira lista de áreas contaminadas divulgada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental –

¹ Universidade Estadual Paulista - UNESP, IGCE/DGA, CEA/LEBAC. E-mails: (dani_fferraz@hotmail.com, lucipole@rc.unesp.br, mpede@yahoo.com, chang@rc.unesp.br)

CETESB –, em 2002, registrou a existência de 255 destas áreas no estado de São Paulo (Brasil). A última atualização, realizada em 2011, cadastrou 4131 áreas como contaminadas e reabilitadas. Dentre essas, 14% estão relacionadas a atividades industriais, e os principais grupos de compostos encontrados são metais e solventes halogenados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), solventes aromáticos e combustíveis líquidos.

A área do presente estudo consta da lista de áreas contaminadas no estado de São Paulo e vem sendo monitorada por meio de amostragens de água subterrânea e superficial pela CETESB, desde a década de 1980, quando foi constatada a existência de uma pluma de contaminação.

De acordo com Vroblesky *et al.* (1999, 2001, 2004), a presença de contaminantes nas amostras de tronco de árvores permite o mapeamento e reconhecimento da pluma de contaminação, uma vez que uma ampla variedade de compostos orgânicos voláteis (VOC) é absorvida pelas plantas. A amostragem do tronco das árvores tem sido usada para detectar e mapear a contaminação do subsolo (VROBLESKY e YANOSKY, 1990; VROBLESKY *et al.*, 1999; YANOSKY e VROBLESKY., 1992, 1995; YANOSKY *et al.*, 2001) por compostos orgânicos voláteis (VROBLESKY, 2008; HOLM *et al.*, 2011) em diferentes locais (GORDON *et al.*, 1998; VROBLESKY *et al.*, 1999; NARAYANAN *et al.*, 1999; NEWMAN *et al.*, 1999; MA e BURKEN 2002; MA e BURKEN 2003; VROBLESKY *et al.*, 2004; STRUCKHOFF *et al.*, 2005; GOPALAKRISHNAN *et al.*, 2007; SOREK *et al.*, 2008; LARSEN *et al.*, 2008; BURKEN *et al.*, 2009; BURKEN *et al.*, 2011)

Compostos VOC como benzeno, tolueno, etilbenzeno, isômeros de xileno, trimetilbenzeno, MTBE, 1,1,2-tetracloroetano, tricloroetileno (TCE),

tetracloroetano (PCE), 1,1,1-tricloroetano (TCA), cloreto de vinila (VC) e cis-1,2-dicloroetano (cDCE) são absorvidos pelas raízes das plantas e, assim, encontrados nos troncos de árvores (BURKEN, 2001; BURKEN e SCHNOOR, 1998; HIRSH *et al.*, 2003; LANDMEYER *et al.*, 2000; NEWMAN *et al.*, 1997; NIETCH *et al.*, 1999; TRAPP *et al.*, 2007; VROBLESKY *et al.*, 1999, 2006).

O objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade e a eficácia do método phytoscreening na investigação e determinação de plumas de contaminação por hidrocarbonetos clorados, em ambiente tropical.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Descrição da área de estudo

A área de estudo possui aproximadamente 1000 m² e localiza-se ao sul do município de Porto Feliz, SP, (Figura 1); cerca de 110 km da cidade de São Paulo - Brasil. A contaminação investigada foi identificada em 1983, um ano após a instalação da empresa USA Chemicals Ltda. no local. A empresa comprava, estocava e revendia solventes orgânicos que continham em sua composição principalmente tetracloroetano de carbono, clorofórmio, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetano, dentre outros. Em 1984, um acidente provocou o vazamento de cerca de 400 000 L do produto, que escoou pela superfície do terreno e infiltrou-se pelo solo. Para contenção da contaminação, a CETESB e a Prefeitura Municipal de Porto Feliz conseguiram recuperar 200 m³ do produto (CETESB, 1984). Por exigência da CETESB, a empresa encerrou suas atividades e deixou o local no mesmo ano, retirando os tanques de armazenamento. Desde então, a área vem sendo monitorada pela CETESB, e os resultados confirmam a contaminação por

compostos organoclorados em poços monitoramento e nascentes localizadas na profundos, cacimbas, poços de área

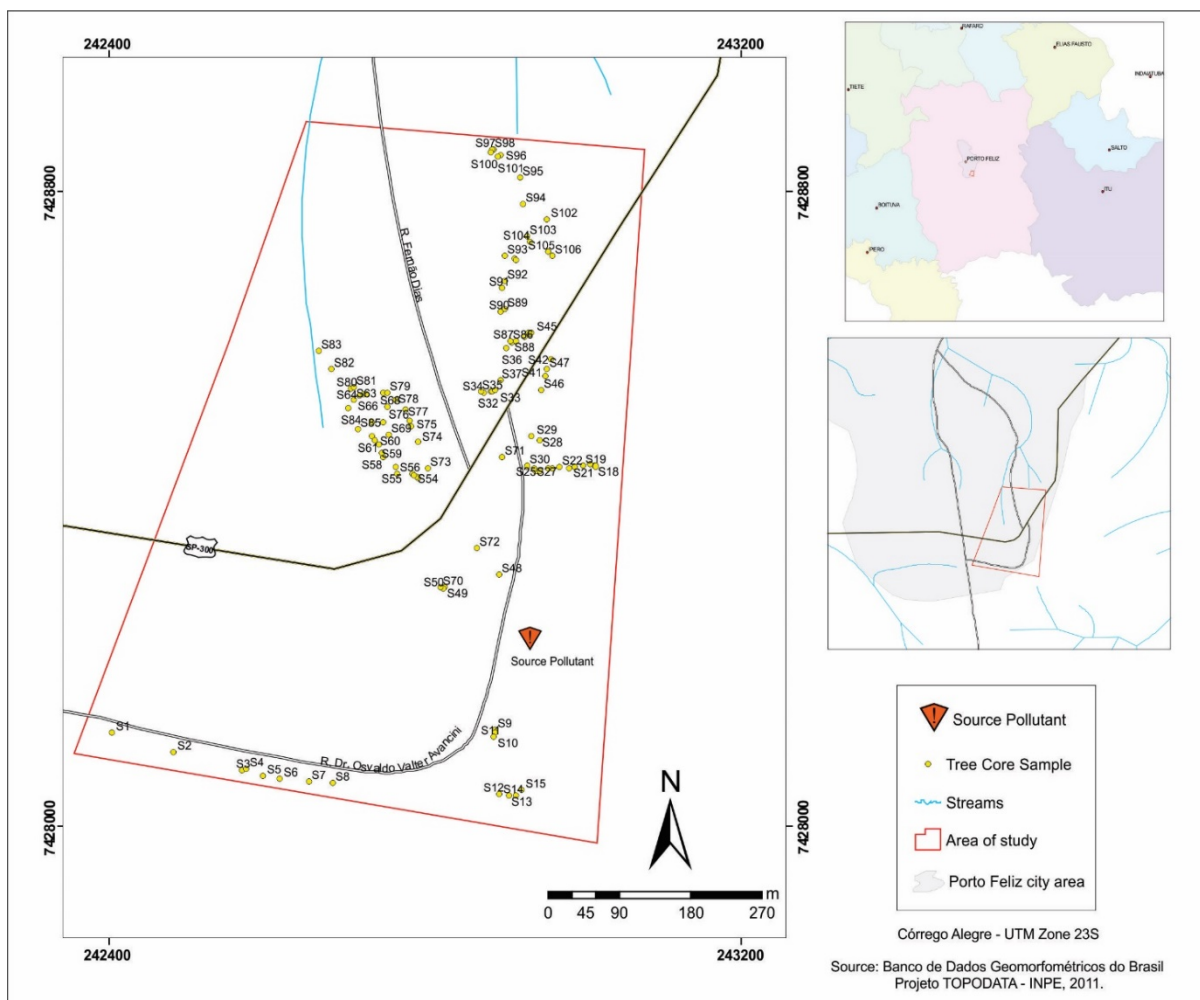


Figura 1 - Localização da área de estudo e dos pontos amostrados para phytoscreening

Figure 1 - Location of the study area and sampling points for phytoscreening

Dessa forma, a área constitui um site perfeitamente ajustado ao objetivo proposto, qual seja o de avaliar a adequabilidade do uso do método phytoscreening na identificação de contaminantes e delimitação da pluma de contaminação em clima tropical.

2.2 Coleta de dados e descrição

As direções de escoamento superficial de águas na área e, conseqüentemente, dos contaminantes, orientaram a coleta de

material biológico. Foram coletadas ao todo 106 amostras de 106 plantas lenhosas (árvores) de diferentes espécies, com diferentes densidades e durezas da madeira (Figura 1). Os núcleos de árvore foram coletados em novembro de 2012, preferencialmente em dias de boa insolação, usando a ferramenta eg.Suunto que consiste em uma broca vazada de diâmetro de 3 a 5 mm, apropriada para perfuração de árvores, e um extrator para retirada da amostra do interior da broca.

A coleta dos núcleos foi feita na mesma altura em todas as árvores, assim como o comprimento dos núcleos foi aproximadamente o mesmo, e incluíram as porções periféricas do anel de crescimento. Após a perfuração das árvores, as amostras foram rapidamente transferidas para frascos (vials) com capacidade de 22 mL e imediatamente lacradas. Os vials foram armazenados sob refrigeração, protegidos da luz e transportados para o laboratório. Para comparação com os resultados das análises foram coletados 15 “brancos”, ou seja, amostras livres de contaminação para serem usadas como referência. Foram amostradas cinco árvores da espécie *Cupestre sp.*, existentes no campus da UNESP, em Rio Claro, SP, para essa finalidade.

2.4 Análise dos dados

As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás de campo (GC), equipado com detector de massas (MS) e amostrador headspace estático (HS). Os valores de limite de detecção foram determinados a partir do primeiro ponto da curva analítica, sendo este de 0.09 µg/g. As condições analíticas foram otimizadas com base nos padrões estabelecidos por Vroblesky (2008). O método analítico foi simplificado para que pudesse ser empregado sem o uso de reagentes e solventes, facilitando uma futura aplicação das análises em campo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do phytoscreening demonstram a validade do método para investigação de áreas contaminadas por compostos organoclorados em ambiente tropical. As coletas realizadas permitiram estabelecer a presença dos solventes halogenados no meio ambiente subterrâneo e possibilitaram identificar uma série de compostos orgânicos,

como o 1,1-dicloroetano, cis-1,2-dicloroetano, clorofórmio, tetracloroeto de carbono, benzeno, 1,2-dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, 1,1,2-tricloroetano e 1,1,2,2-tetracloroetano (Tabela 1). As 15 amostras de branco coletadas não apresentaram nenhum dos VOC estudados.

A delimitação de plumas realizada com auxílio do método phytoscreening não tem a mesma robustez que a delimitação realizada por meio de uma campanha de amostragem induzida, pois nem sempre a malha de árvores é bem distribuída. Assim, a delimitação da pluma de contaminantes baseou-se na ocorrência dos poluentes nas amostras de árvores, em sua não ocorrência em pontos próximos e a partir da topografia do local. Para a delimitação da pluma no plano horizontal foi considerado que o ponto-limite da pluma localiza-se na metade da distância entre um ponto de medição (árvore coletada), onde foi detectada a presença de contaminantes, e outro ponto de medição onde não foi detectado contaminante (CETESB, 2009). A definição dos limites da pluma de contaminação com os dados de phytoscreening dependeu do número de pontos-limite determinados, de modo que em alguns trechos a delimitação foi apenas inferida. Utilizando-se o programa Arcgis, a ferramenta Hydrology – Flow Direction – Flow Accumulation e o acúmulo de fluxo de água na área de estudos, foi gerado no mapa da figura 2, cujo resultado corrobora a delimitação da pluma de contaminantes.

Tabela 1 - Compostos identificados nas amostras coletadas para phytoscreening
Table 1 - Compounds identified in the samples phytoscreening

Amostra	Espécie	1,1 DCA	trans 1,2-DCE	cis 1,2-DCE	CF	TC	Benzeno	1,2 DCA	TCE	PCE	1,1,2 TCA	1,1,2,2 TCA
S9	<i>Mangifera indica</i>				+				+	+	+	
S10	<i>Mangifera indica</i>				+				+		+	+
S13	<i>Mangifera indica</i>								+		+	
S22	<i>Cupressus lusitanica</i>				+				+			
S23	<i>Lucea divaricata</i>	+	+		+	+		+	+	+	+	+
S24	<i>Lucea divaricata</i>	+		+	+	+		+	+		+	+
S25	<i>Delonix regia</i>	+			+				+		+	
S26	<i>Guazuma ulmifolia</i>	+			+				+	+	+	+
S27	<i>Cupressus lusitanica</i>				+				+		+	
S28	<i>Mangifera indica</i>	+	+	+	+	+			+	+	+	
S30	<i>Delonix regia</i>				+						+	
S31	<i>Ligustrum lucidum</i>	+			+				+	+		
S32	<i>Ligustrum lucidum</i>				+							
S33	<i>Ligustrum lucidum</i>				+							
S34	<i>Handroanthus ochraceus</i>				+							
S35	<i>Ligustrum lucidum</i>				+							
S36	<i>Tamarindus indica</i>	+		+	+	+	+	+	+	+	+	
S37	<i>Pinus sp</i>			+	+				+	+		
S38	<i>Schizolobium parahyba</i>				+							
S43	<i>Schizolobium parahyba</i>				+				+			
S45	<i>Schizolobium parahyba</i>				+				+			
S86	<i>Schizolobium parahyba</i>				+							
S88	<i>Psidium guajava</i>									+		
S89	<i>Copaifera sp</i>				+					+		
S90	<i>Psidium guajava</i>				+				+	+		

1,1-DCA (1,1-dicloroetano), cis-1,2-DCE (cis-1,2-dicloroetano), CF (clorofórmio), TC (tetracloroeto de carbono), Benzeno, 1,2-DCA (1,2-dicloroetano), TCE (tricloroetano), PCE (tetracloroetano), 1,1,2-TCA (1,1,2 tricloroetano), 1,1,2,2-TCA (1,1,2,2-tetracloroetano)

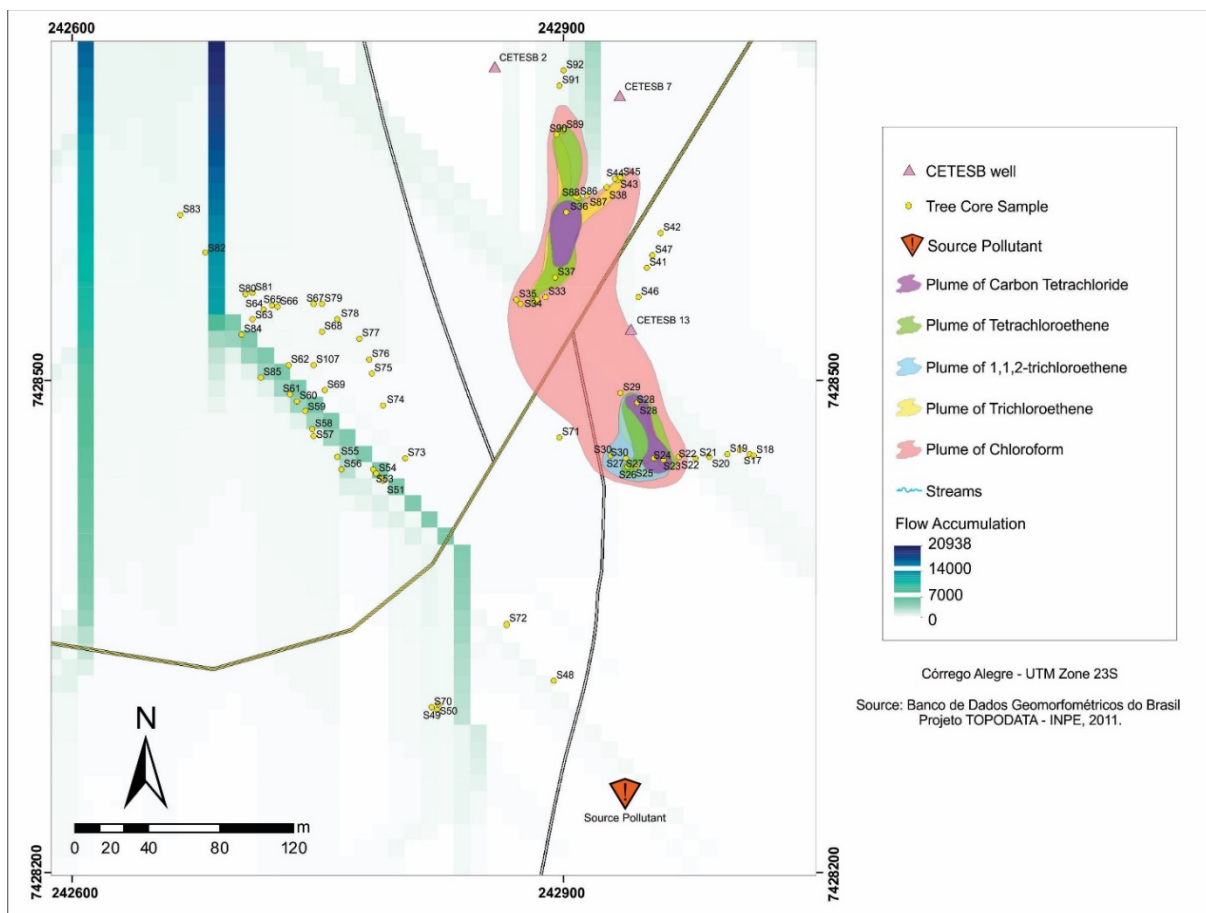


Figura 2 - Delimitação da pluma de contaminação a partir de dados de phytoscreening; acúmulo do fluxo de água simulado em Arcgis e ferramenta Hydrology – Flow Direction – Flow Accumulation

Figure 2 - Definition of the contamination plume from phytoscreening data; accumulation of the simulated water flow in Arcgis and Hydrology tool - Flow Direction - Flow Accumulation

A área onde estava localizada a USA Chemicals Ltda., de acordo com Hirata (1990), é a zona de maior concentração de contaminantes detectada, porém não possui nenhuma árvore, impossibilitando a aplicação do phytoscreening nesse local. Além disso, a dispersão da contaminação não se restringe ao perímetro da empresa contaminante, mas se estendeu às drenagens vizinhas. Com isso, cada ponto das drenagens afetadas tornou-se um ponto de distribuição dos contaminantes.

O contaminante com maior ocorrência na área é o clorofórmio, seguido do TCE, 1,1,2-TCA e do PCE. Na figura 3 está representada a porcentagem de ocorrência de cada contaminante no conjunto de pontos coletados.

O clorofórmio é um composto encontrado preferencialmente na superfície do solo, devido a sua baixa adsorção nos sedimentos e alta volatilidade, o que ocasiona o transporte do composto na zona não saturada. Por conta de suas características físicas, é possível que esteja ocorrendo à dispersão lateral de vapores de clorofórmio na zona não saturada, o que facilita a absorção do composto pelas raízes das árvores. Além disso, os valores de concentração de clorofórmio encontrados no monitoramento de água subterrânea realizados pela CETESB são muito superiores aos de outros compostos. Outro fator que pode estar contribuindo para a diferença na extensão de ocorrência dos diferentes produtos é que,

embora a maior parte dos contaminantes identificados seja original da contaminação, o

clorofórmio também é produto de degradação de outros contaminantes.

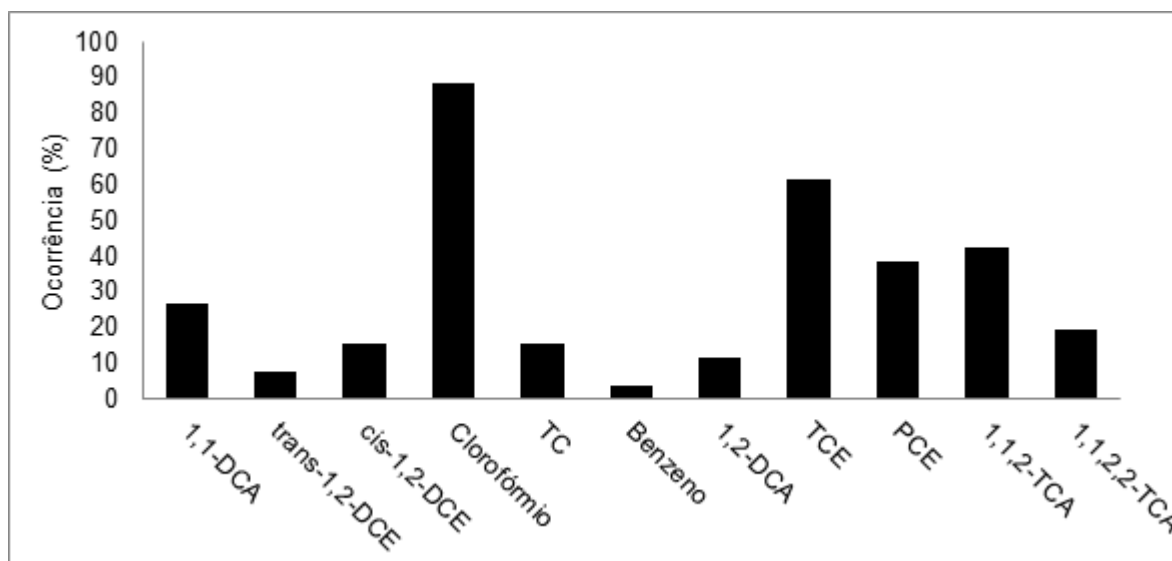


Figura 3 - Ocorrência de cada composto no conjunto de amostras em que foram detectados contaminantes
Figure 3 - Occurrence of each compound in the sample set that contaminants were detected

Na figura 4 é apresentado um gráfico de ocorrência dos contaminantes por ponto de amostragem. A maior ocorrência de diferentes contaminantes ocorre nos pontos S23, S24, S28 e S36, localizados nas drenagens por onde ocorreu o escoamento preferencial dos contaminantes. A profundidade do enraizamento e a proximidade das raízes são fatores que influenciam a absorção e a detecção de diferentes contaminantes pelas árvores, porém a profundidade do enraizamento da planta depende da espécie. Segundo Ehleringer *et al.* (1991), árvores de espécies diferentes e árvores da mesma espécie de tamanhos diferentes (DAWSON e PATE, 1996) podem obter água a partir de fontes diferentes. Algumas espécies desenvolvem raízes que se estendem ao lençol freático ou

franja capilar em profundidades que variam de 0,9 m a 12 m (NEGRI *et al.*, 2003). Porém, árvores que podem desenvolver raízes profundas só irão tê-las se as condições hidrogeológicas forem favoráveis. Além disso, em locais onde o clima é chuvoso e há disponibilidade adequada de água para as plantas, a profundidade de enraizamento será limitada. De acordo com Vroblesky (2008), a extensão do contato das raízes com o horizonte contaminado influencia a quantidade de absorção dos contaminantes. Como a ocorrência de um maior número de contaminantes identificados ocorre nos pontos localizados junto às drenagens, conclui-se que a proximidade das raízes dessas árvores com a contaminação está favorecendo a absorção desses compostos pelas plantas.

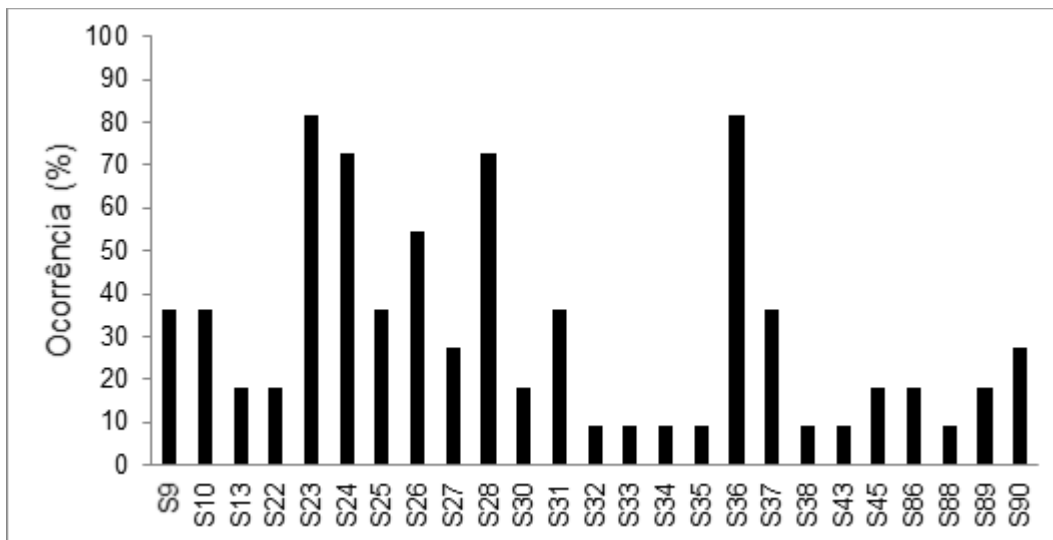


Figura 4 - Ocorrência da somatória de todos os compostos por ponto de amostragem
Figure 4 - Occurrence of the sum of all compounds sampling point

Os resultados obtidos pelo phytoscreening foram também comparados aos dados gerados pelo monitoramento realizado pela CETESB no mês de junho de 2012, cinco meses antes do início das amostragens por esse método. Uma síntese dos resultados dos últimos quatro monitoramentos realizados pela CETESB (dezembro de 2010; junho de 2011; dezembro de 2011; junho de 2012) são apresentados na tabela 2.

Um dos poços monitorados pela CETESB (2012) e que possui maiores valores de concentração de VOC é o poço 13; nele são encontrados compostos como o trans-1,2-DCE; 1,1-DCA; cis-1,2-DCE, clorofórmio, TC, TCE, 1,1,2-TCA, 1,1,2,2-PCA. Esses dados estão sintetizados na tabela 3.

A heterogeneidade nos resultados de phytoscreening entre árvores próximas ao poço 13 pode ser explicada pela variedade de espécies de árvores coletadas, o que implica em diferenças fisiológicas nos tecidos de transporte e, conseqüentemente, em diferenças no comportamento dos contaminantes no fluxo de transpiração das árvores. Vroblesky *et al.* (2004) demonstram que há diferença entre as concentrações

encontradas para diferentes compostos entre amostras de árvores de diferentes espécies, próximas umas das outras. A variedade das taxas de transpiração entre espécies diferentes pode se refletir nos resultados encontrados. Árvores da mesma espécie podem apresentar diferenças na taxa de transpiração causadas pelo estado de saúde da planta, características genéticas e tamanho do sistema radicular, fazendo com que os dados obtidos sejam variáveis. Contudo, os dados da tabela 3 mostram que todos os compostos encontrados na análise do poço 13 da CETESB (2012) foram também encontrados nas árvores próximas a ele.

De todos os compostos encontrados nos poços monitorados, apenas o 1,1 dicloroetano não foi encontrado nas análises das amostras das árvores. Sorek (2008), ao estudar uma área contaminada por VOC em Israel, obteve resultado similar. O 1,1-DCE possui ponto de ebulição em 31,7°C e uma alta pressão de vapor quando comparado aos outros compostos estudados. Nota-se que a temperatura durante o verão na área de estudo atinge em média 22°C, valor não muito distante do ponto de ebulição do 1,1-DCE.

Além disso, a ferramenta eg.Suunto, ao penetrar na árvore para a retirada da amostra sofre grande atrito devido à rigidez da madeira, o que aquece a amostra, podendo provocar a perda desse composto por volatilização. Árvores com cerne mais rígido geram um aquecimento maior da amostra durante o procedimento de amostragem. Isso pode explicar a perda de alguns

contaminantes mais voláteis como o 1,1-DCE nas amostras, e as diferenças entre os tipos de compostos encontrados em árvores de espécies diferentes localizadas próximas umas das outras; também pode explicar a não detecção de compostos que apresentam altos valores de pressão de vapor e baixos valores de ponto de ebulição, como é o caso do cloreto de vinila.

Tabela 2 - Compostos encontrados nas amostras de quatro campanhas de coleta de água subterrânea realizadas pela CETESB (2012)

Table 2 - Compounds found in samples of four groundwater collection campaigns by CETESB (2012)

Poços	mês/ano	Compostos											
		1,1 DCA	trans-1,2 DCE	cis-1,2 DCE	Cloro fórmio	TC	Ben zeno	1,2-DCA	TCE	PCE	1,1,2-TCA	1,1,2,2-TCA	
1	dez/10												
	jun/11				+								
	dez/11												
2	jun/12				+								
	dez/10				+								
	jun/11				+				+				
7	dez/11			+	+	+		+	+		+		
	jun/12				+								
	dez/10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13	jun/11	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
	dez/11	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
	jun/12	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
48	dez/10												
	jun/11	+			+					+			
	dez/11	+			+					+		+	
49	jun/12	+			+					+			
	dez/10				+					+		+	+
	jun/11	+			+					+	+	+	+
	dez/11	+			+	+		+	+		+		
	jun/12	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+

Tabela 3 - Compostos encontrados nos pontos de coleta próximos ao poço de monitoramento 13 da CETESB (2012)**Table 3** - Compounds found in the collection points near the well monitoring 13 CETESB (2012)

	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S30	Poço 13
1,1-DCA		+	+	+	+		+		+
trans-1,2-DCE		+					+		+
cis-1,2-DCE			+				+		+
CLOROFÓRMIO	+	+	+	+	+	+	+	+	+
TC		+	+				+		+
1,2-DCA		+	+						
TCE	+	+	+	+	+	+	+		+
PCE		+			+		+		+
1,1,2-TCA		+	+	+	+	+	+	+	+
1,1,2,2-TCA		+	+		+				+

1,1-DCA (1,1-dicloroetano), cis-1,2-DCE (cis-1,2-dicloroetano), CLOR (clorofórmio), TC (tetracloreto de carbono), BENZ (benzeno), 1,2-DCA (1,2-dicloroetano), TCE (tricloroetano), PCE (tetracloroetano), 1,1,2-TCA (1,1,2-tricloroetano), 1,1,2,2-TCA (1,1,2,2-tetracloroetano)

Apesar dessas limitações, os dados obtidos pelo phytoscreening são muito similares aos dados obtidos da análise de amostras de água subterrânea, o que mostra a eficiência do método em delimitar locais contaminados onde o nível d'água é raso.

Dentro do polígono estudado, os poços 2 e 7, monitorados pela CETESB, estão localizados próximos a uma das drenagens por onde grande parte dos contaminantes escoou. Na Tabela 4 estão sintetizados os resultados de monitoramento desses poços e das árvores coletadas no entorno. Esses dados indicam que a árvore S36 é a que está absorvendo o maior número de compostos do subsolo, pois se localiza na drenagem considerada como o caminho preferencial dos contaminantes. As outras árvores, localizadas a uma maior distância dessa drenagem,

apresentam em suas amostras apenas a presença do clorofórmio, que é um composto encontrado preferencialmente na superfície do solo, cujo vapor deve estar sofrendo expansão lateral na zona não saturada. O poço 2 confirma essa hipótese, pois localiza-se a uma maior distância da drenagem mencionada (Figura 2) e, por ser um poço cacimba, obtém água em uma profundidade mais rasa. As análises de água desse poço acusam a presença apenas do clorofórmio como contaminante, o que faz inferir que a expansão dos vapores desse contaminante é a responsável por sua ocorrência na água analisada. Os dados desse poço corroboram os obtidos por phytoscreening para as árvores localizadas a uma maior distância da drenagem de escoamento.

Tabela 4 - Compostos encontrados nos pontos coletados próximos aos poços de monitoramento 2 e 7 da CETESB (2012)**Table 4 -** Compounds found in the collected points near the monitoring wells 2:07 CETESB (2012)

	S31	S32	S33	S34	S35	S36	S37	S38	Poço 2	Poço 7
1,1-DCA	+					+				
trans-1,2-DCE										+
cis-1,2-DCE						+	+			+
CLOROFÓRMIO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
TC						+				
BENZENO						+				+
1,2-DCA						+				+
TCE	+					+	+			+
PCE	+					+	+			
1,1,2-TCA						+				

1,1-DCA (1,1-dicloroetano), cis-1,2-DCE (cis-1,2-dicloroetano), CLOR (clorofórmio), TC (tetracloreto de carbono), BENZ (benzeno), 1,2-DCA (1,2-dicloroetano), TCE (tricloroetano), PCE (tetracloroetano), 1,1,2-TCA (1,1,2-tricloroetano), 1,1,2,2-TCA (1,1,2,2-tetracloroetano)

Já a correlação dos dados do poço 7 com as demais árvores é difícil de ser estabelecida, pois este é um poço tubular de 178 m de profundidade, para o qual não se dispõe de informações sobre a localização do filtro, nem sobre os procedimentos com que a água analisada foi coletada; além disso, este poço está lacrado devido à contaminação. Uma hipótese é que alguns compostos estejam sendo perdidos durante os procedimentos de coleta da água desse poço; outra é que esse poço seja abastecido por água subterrânea profunda e esteja sendo afetado por contaminantes que migraram através de sistemas de fraturas e, dessa forma, captando outros tipos de contaminantes não presentes em subsuperfície.

Segundo Schumacher *et al.* (2004), Vroblesky *et al.* (2004) e Sorek *et al.* (2008), o sucesso em investigações por meio de phytoscreening é maior em áreas onde as águas subterrâneas estão a profundidades entre 2 a 6 m. A causa provável para a baixa correlação obtida em áreas onde a água se encontra a grande profundidade seria a falta de contato direto entre a água subterrânea contaminada e as raízes das árvores. Dessa

forma, em geral, é baixa a correlação entre dados de phytoscreening e dados de águas oriundas de poços tubulares profundos.

A amostragem dos núcleos de árvore não foi realizada em condições controladas, pois foram usadas árvores de várias espécies, de alturas e idades variadas, com diferenças no sistema radicular e no sistema de transporte de substâncias. Por esse motivo, foram realizadas análises qualitativas das amostras e relacionadas qualitativamente aos dados de água subterrânea. As concentrações dos cloroetenos podem variar com diferentes espécies arbóreas, altura da amostragem, direção azimutal, além de processos de difusão dos contaminantes nos troncos e ramos (Sorek *et al.*, 2008;. Larsen *et al.*, 2008;. Vroblesky *et al.*, 2004). As concentrações observadas no núcleo das árvores são entendidas como resultado dos complexos, e ainda não avaliados, processos e caminhos bioquímicos dos contaminantes no interior das plantas. Além disso, diferentes mecanismos de armazenagem e transporte dos contaminantes no interior da árvore dependem em grande parte de sua morfologia, da profundidade das raízes e do

tamanho das células do xilema (Wahyudi *et al.*, 2012)

Um estudo realizado por Siwik *et al.* (2010), utilizando amostras de madeira de quatro espécies de árvores diferentes localizadas sobre um local contaminado com mercúrio, mostrou que duas espécies apresentaram maiores concentrações do contaminante em suas amostras do que as demais. Larsen *et al.* (2008) também encontrou concentrações diferentes de contaminantes em diferentes espécies coletadas em uma área impactada.

Já Gopalakrishnan *et al.* (2007), ao coletarem amostras do tronco de árvores em um experimento com condições controladas, onde árvores da mesma espécie foram plantadas em uma grade regular e amostradas em condições controladas e padronizadas, obtiveram uma clara (embora não linear) relação entre as concentrações obtidas nas amostras de árvore e nas águas subterrâneas.

4 CONCLUSÕES

A aplicação do método de phytoscreening na detecção de hidrocarbonetos clorados em ambiente tropical demonstrou ser eficiente, rápida, de baixo custo e não invasiva, apresentando ótimos resultados como investigação preliminar de área impactada por esse tipo de contaminantes. Além disso, a análise química qualitativa das amostras de árvore foi suficiente para identificação e na delimitação dos compostos presentes na área.

Um fator limitante na aplicação do método é a distribuição não homogênea e/ou a falta de árvores no local investigado. A presença de árvores de grande porte, com raízes profundas e nível d'água raso facilitam a aplicação do método e a obtenção de bons resultados. No entanto, mesmo com a heterogeneidade da vegetação amostrada na área, foi possível delimitar a extensão dos contaminantes e correlacionar os dados

qualitativos com os dados de monitoramento de águas subterrâneas realizado pela CETESB (2012). A boa correlação dos resultados de phytoscreening com os dados obtidos pela coleta de água subterrânea dos poços cacimba indica a eficiência do método em delimitar áreas contaminadas em subsuperfície.

Os mapas gerados denotam que os contaminantes continuam presentes no ambiente 30 anos após ter ocorrido a contaminação, que os mesmos percorreram uma longa distância a partir da área fonte e adotaram caminhos preferencias que coincidem com as drenagens de escoamento de água presentes na área. A profundidade de enraizamento ou a proximidade das raízes do horizonte contaminado foi fator determinante na absorção dos contaminantes pelas árvores, tendo em vista que o maior número de contaminantes foi absorvido em árvores localizadas nas drenagens de escoamento.

Devido à variedade de fatores que pode influenciar a eficiência do método de phytoscreening, a ausência de um composto em uma amostra de árvore não significa necessariamente a ausência de contaminação do subsolo. Assim, fica claro a eficiência do método no screening inicial de uma área, podendo orientar investigações mais detalhadas. Os desafios do método para uma aplicação menos expedita seria através de maiores esforços em entender a interação dos diferentes poluentes com o sistema de transporte vegetal.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao Prof. Dr. Holger Weiss, do Centro Helmholtz de Pesquisa Ambiental - UFZ (Leipzig - Alemanha) por fornecer o GC-MS transportável utilizado neste trabalho. Os autores agradecem a FUNDUNESP (Fundação para o Desenvolvimento da UNESP) pelo apoio

financeiro e Daniela M F Ferraz agradece a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) a bolsa de estudos concedida.

REFERÊNCIAS

- [CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Operação Porto Feliz. Relatório interno. São Paulo, Brasil. CETESB, p.30, 1984.
- [CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustível, Relatório interno. São Paulo, Brasil. CETESB 2009.
- [CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. USA Chemicals Ind. Com. Ltda – Campanhas de Amostragem de 2012. Informação técnica. Agência Ambiental de Itu. Relatório interno. São Paulo, Brasil. CETESB, 2013.
- BURKEN, J.G; SCHNOOR, J.L. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees: **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 3379–3385, 1998
- BURKEN, J.G. Uptake and volatilization of chlorinated solvents by poplars at field scale, *in* Leeson, A; Foote, E.A; Banks, M.K.; Magar, V.S., eds, **Phytoremediation, wetlands and sediments**: Columbus, Ohio, Batelle Press, p. 113–120, 2001
- BURKEN, J. G., BAILEY, S., SHURTLIFF, M., & McDERMOTT, J. Taproot™ technology: Tree coring for fast, noninvasive plume delineations. *Remediation Journal*, 19(4), 49-62, 2009.
- BURKEN, J. G., VROBLESKY, D. A., & BALOUET, J. C.. Phytoremediation, Dendrochemistry, and Phytoscreening: New Green Tools for Delineating Contaminants from Past and Present. *Environmental Science & Technology*, 45(15), 6218-6226, 2011.
- DAWSON, T.E. & PATE, J.S. Seasonal water uptake and movement in root systems of phreatophytic plants of dimorphic root morphology—A stable isotope investigation: **Oecologia**, v. 107, p. 13–20, 1996.
- EHLERINGER, J.R; PHILIPS, S.L; SCHUSTER, W.F.S. & SANDQUIST, D.R. Differential utilization of summer rains by desert plants: **Oecologia**, v. 88, p. 430–434, 1991.
- GOPALAKRISHNAN, G., NEGRI, M.C., MINSKER, B.S., WERTH, C.J. Monitoring subsurface contamination using tree branches. **Ground Water Monitoring and Remediation** v.27, n.1, p.65-74, 2007
- GORDON, M., CHOE, N., DUFFY, J., EKUAN, G., HEILMAN, P., MUIZNIEKS, I., RUSZAJ, M., SHURTLEFF, B.B., STRAND, S., WILMOTH, J., NEWMAN, L.A. (1998). Phytoremediation of Trichloroethylene with Hybrid Poplars. *Environmental Health Perspectives*. 1998 August; 106(Suppl 4): 1001–1004, 1998.
- HIRATA, R.C.A. **Amostradores de vapors do solo (AVS): Desenvolvimento de uma técnica para a detecção de águas subterrâneas contaminadas por solventes orgânicos voláteis. Estudo de caso de porto feliz – São Paulo.** Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós Graduação em Recursos minerais e Hidrogeologia, USP, São Paulo, 129p, 1990.
- HIRSH, S.R; COMPTON, H.R; MATEY, D.H; WROBEL, J.G; SCHNEIDER, W.H. Five-year pilot study, Aberdeen Proving Ground, Maryland, *in* McCutcheon, S.C., and Schnoor, J.L., eds., **Phytoremediation — Transformation and control of contaminants**: Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., p. 635–659, 2003.
- HOLM, O.; ROTARD, W.; TRAPP, S.; DÉSI, R. **Guide to phytoscreening-Using tree core sampling and chemical analyses to investigate contamination in the groundwater and soil.**, 2011. (available on line at

http://www.ufz.de/export/data/38/34096_Guide_to_Phytoscreening_20111121_FINAL.pdf

LANDMEYER, J.E., BRADLEY, P.M., AND VROBLESKY, D.A. MTBE in trees transpiring gasoline-contaminated ground water. **Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**, May 22–25, Monterey, California: Columbus, Ohio, Battelle Press. 2000

LARSEN M; BURKEN J; MACHACKOVA I; GOSEWINKEL KARLSON U; TRAPP S. Using Tree Core Samples to Monitor Natural Attenuation and Plume Distribution After a PCE Spill. **Environ. Sci. Technol**, n.42, v.5, p.1711–1717, 2008

MA, X., & BURKEN, J. G. VOCs fate and partitioning in vegetation: use of tree cores in groundwater analysis. *Environmental Science and Technology*, 36, 4663-4668, 2002.

MA, X., & BURKEN, J. G. TCE Diffusion to the Atmosphere in Phytoremediation Applications. *Environmental Science & Technology*, 37(11), 2534-2539. McFarlane, C., Pfleeger, T., & Fletcher, J. (1990). Effect, uptake and disposition of nitrobenzene in several terrestrial plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9(4), 513-520, 2003.

NARAYANAN ,M. , RUSSELL , N. KENT, DAVIS, LAWRENCE C. & ERICKSON, LARRY E. Fate and Transport of Trichloroethylene in a Chamber with Alfalfa Plants. *International Journal of Phytoremediation*, 1:4, 387-411, 1999, DOI: [10.1080/15226519908500026](https://doi.org/10.1080/15226519908500026)

NEGRI, M.C; GATLIFF, E.G; QUINN, J.J. e HINCHMAN, R.R. Root development and rooting at depths, *in* McCutcheon, S.C., and Schnoor, J.L., eds., **Phytoremediation—Transformation and control of contaminants**: Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., p. 233–262, 2003.

NEWMAN, L.A; STRAND, S.E; DUFFY, J; CHOE, N; EKUAN, G; RUSZAJ, M;

SHURTLEFF, B.B; WILMOTH, J; HEILMAN, P; GORDON, M.P. Uptake and biotransformation of trichloroethylene by hybrid poplars: **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 1062–1067, 1997

NEWMAN, L. A., WANG, X., MUIZNIEKS, I. A., EKUAN, G., RUSZAJ, M., CORTELLUCCI, R., et al. Remediation of Trichloroethylene in an Artificial Aquifer with Trees: A Controlled Field Study. *Environmental Science & Technology*, 33(13), 2257-2265, 1999

NIETCH, C.T; MORRIS, J.T; VROBLESKY, D.A. Biophysical mechanisms of trichloroethene uptake and loss in bald cypress growing in shallow contaminated ground water: **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 17, p. 2899–2904, 1999

SCHUMACHER, J.G; STRUCKHOFF, G.C; BURKEN, J.G. Assessment of subsurface chlorinated solvent contamination using tree cores at the Front Street Site and a former dry cleaning facility at the Riverfront Superfund Site, New Haven, Missouri, **U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report** v. 35, p. 2004–5049, 2004

SIWIK, E.I.H., CAMPBELL, L.M., MIERLE, G. Distribution and trends of mercury in deciduous tree cores. **Environmental Pollution** , v.158, p.2067 - 2073, 2010

SOREK, A; ATZMON, N; DAHAN, O; GERSTL, Z; KUSHISIN, L; LAOR, Y; MINGELGRIN, U; NASSER, A; RONEN, D; TSECHANSKY, L; WEISBROD, N; GRABER, E.R. Phytoscreening— The use of trees for discovering subsurface contamination by VOCs, **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 536–542, 2008.

STRUCKHOFF, G.C; BURKEN J; SCHUMACHER, G. Vapor-Phase Exchange of Perchloroethene Between Soil and Plants. **Environmental Science & Technology**, v. 6, n.39, p.1563-1568, 2005.

TRAPP, S; LARSEN, M; LEGIND, BURKEN, C. JOEL, N; MACHACKOVA, J; KARLSON,

- U.G. **A guide to vegetation sampling for screening of subsurface pollution**, 2007; accessed September 2, 2012, at www.homepage.env.dtu.dk/stt/GuidetoVegetationSampling.pdf
- VROBLESKY, D.A. User's guide to the collection and analysis of tree cores to assess the distribution of subsurface volatile organic compounds: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, p.2008–5088, 2008 (available online at <http://pubs.water.usgs.gov/sir2008-5088>).
- VROBLESKY, D.A; CASEY, C.C. Tree coring as an optimization tool for monitoring-well placement. **Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**, May 24–27, 2004, Monterey, California: Columbus, Ohio, Battelle Press, 2004.
- VROBLESKY, D.A; CASEY, C.C; HARVEY, G; MORRIS, J.T; VOSE, J.M. TCE and DCE in tree trunks in diverse environments. **Sixth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium**, San Diego, California: Columbus, Ohio, Battelle Press, 2001.
- VROBLESKY, D.A; CLINTON, B.D; VOSE, J.M; CASEY, C.C; HARVEY, G.J; BRADLEY, P.M. Groundwater chlorinated ethenes in tree trunks—Case studies, influence of recharge, and potential degradation mechanism. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 24, n. 3, p. 124–138, 2004.
- VROBLESKY, D.A; NIETCH, C.T; MORRIS, J.T. Chlorinated ethenes from ground water in tree trunks. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 510–515, 1999.
- VROBLESKY, D.A; WILLEY, R; CLIFFORD, S; MURPHY, J. Data from tree-coring investigation near the Nyanza Chemical Waste Dump Superfund Site. Ashland, Massachusetts, August 30, 2006, **U.S. Geological Survey Data Series 218**, p.5, 2006
- VROBLESKY, D.A; YANOSKY, T.M. Use of tree-ring chemistry to document historical ground-water contamination events: **Ground Water**, v. 28, n. 5, p. 677–684, 1990
- WAHYUDI, A; BOGAERT, P; TRAPP, S; MACHÁČKOVÁ, J. Pollutant plume delineation from tree core sampling using standardized ranks. **Environmental Pollution**, v. 162, p.120-128, 2012.
- YANOSKY, T.M; HANSEN, B.P; SCHENING, M.R. Use of tree rings to investigate the onset of contamination of a shallow aquifer by chlorinated hydrocarbons: **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 50, p. 159–173, 2001
- YANOSKY, T.M; VROBLESKY, D.A. Element analysis of tree rings in ground-water contamination studies, in Lewis, T.E., ed., **Tree rings as indicators of ecosystem health**, Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc., p. 177–208, 1995
- YANOSKY, T.M; VROBLESKY, D.A. Relation of nickel concentrations in tree rings to ground-water contamination. **Water Resources Research**, v. 28, n. 8, p. 2077–2083, 1992.